ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. G. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 77
DER GANZEN REIHE 382. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT FÜNF TAFELN UND
DEN BILDNISSEN VON E. WEBER UND E. H. WEBER

1925

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

8
ett.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Ann Fol.
P.S.S.
639

WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Inhalt.

Vierte Folge. Band 77.

Neuntes Heft.

Seite

1. T. Barratt und R. M. Winter. Das thermische Leitvermögen von Drähten und Stäben 1
2. J. Stark. Die Wellenfläche der Lichtemission der Kanalstrahlen 16
3. Walter Wessel. Zur Statistik der Oberflächenladungen in Lösungen anorganischer Elektrolyte 21
4. E. Schrödinger. Die wasserstoffähnlichen Spektren vom Standpunkte der Polarisierbarkeit des Atomrumpfes 43
5. K. Kähler und C. Dorno. Über die Elektrisierung von Wasser, Schnee und anderen festen Substanzen durch feinste Zerstäubung 71
6. Johann Richter. Phasendifferenzmessungen an dünnen, durch Kathodenzerstäubung hergestellten Silber- und Kupferschichten 81
7. S. J. Barratt. Notiz über die molekularen magnetischen Momente in Reiches Theorie des Paramagnetismus 98
8. Satyendra Ray. Bemerkungen zur Arbeit von Yü Chen Yang „Über Messungen im Millikankondensator“ . . . 99
9. W. Geiss und J. A. M. van Liempt. Dichteänderungen des Wolframs mit der Bearbeitung 105

Ausgegeben im Juni 1925.

Zehntes Heft.

1. G. Borelius. Die Elektrizitätsleitung in Mischkristallegierungen 109
2. Max Grenacher. Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten organischer Flüssigkeiten 138
3. Charlotte Francke. Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger organischen Flüssigkeiten bis 300 Atmosphären 159
4. Ernst Lau. Anregungsmaxima einiger Spektrallinien in den Schichten der positiven Säule des Wasserstoffs 183

Seite
5. **E. Ratz.** Über den Einfluß von Seitenlöchern auf die Vorgänge im Innern einer zylinderischen Pfeife 195
6. **Joseph Hebeisen.** Über die Kompressibilität einiger organischer Flüssigkeiten 216

Ausgegeben im Juli 1925.

Elftes Heft.

1. **A. Stäger.** Weitere Untersuchungen über Kontaktelektrisierung bei fein zerteilten Körpern, besonders bei Schnee . . 223
2. **Alfred Sacklowski.** Röntgenographische Strukturuntersuchungen einiger Legierungen. (Hierzu Tafel I.) 241
3. **W. Kossel und C. Gerthsen.** Prüfung von D-Leuchten, das von einem nahezu parallelen Elektronenbündel angeregt ist, auf Polarisation 273
4. **Fritz Kirchner.** Über die Glimmentladung bei schnell wechselndem Feld 287
5. **Freda Hoffmann.** Über Beschleunigung von Kanalstrahlen. 302
6. **W. Wien.** Zur vorstehenden Arbeit von Frl. **Hoffmann**: „Über Beschleunigung von Kanalstrahlen“ 313
7. **Richard Gans.** Die molekulare Lichtzerstreuung in festen isotropen Körpern und Flüssigkeiten 317
8. **E. Schrödinger.** Die Erfüllbarkeit der Relativitätsforderung in der klassischen Mechanik 325
9. **Erich Marx.** Druckfehlerberichtigung zu meiner Arbeit: „Elektrizitätsleitung, Ladungszahl, Beweglichkeit und thermische Ionisation in Flammengasen“ 336

Ausgegeben im August 1925.

Zwölftes Heft.

1. **Karl F. Lindman.** Einige neue Versuche über die durch tetraedrische Molekülmodelle erzeugte Rotationspolarisation der elektromagnetischen Wellen 337
2. **K. Bechert und L. A. Sommer.** Über das Bogenspektrum des Nickels 351
3. **P. H. van Cittert.** Zur Messung der Feinstruktur der Wasserstofflinien mit der **Lummer-Gehrcke-Platte** 373
4. **Felix Schmieder.** Über die Ökonomiekoeffizienten der Phosphore 381
5. **Lili Kockel.** Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante wäßriger Lösungen von der Temperatur 417

Ausgegeben im August 1925.

Dreizehntes Heft.

Seite
1. **Herbert Lenz.** Über den Durchgang von Elektronen durch lichtelektrisch empfindliche Kristalle 449
2. **R. Blunck** und **P. P. Koch.** Über die Ermittlung der Intensitätsverhältnisse in Systemen von Debye-Scherrer-Ringen. Anwendung auf die Erforschung des photographischen Prozesses. Hierzu Tafel II 477
3. **P. P. Koch** und **H. Vogler.** Über die Ausscheidung von Silber aus Silberhalogeniden durch intensive Belichtung. Hierzu Tafel III und IV 495
4. **Kurt Herrmann.** Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Elektronenemission und die elektrische Leitfähigkeit des Platins 503
5. **Karl Bechert.** Struktur des Ni-Spektrums, II 537
6. **Max Wien.** Über die Abhängigkeit der inneren Reibung und der elektrolytischen Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von der Temperatur 560
7. **P. Heymans.** Bemerkung zur Arbeit des Hrn. **A. Ramspeck:** „Anomalien der accidentellen Doppelbrechung beim Zelluloid“ 587

Ausgegeben im September 1925.

Vierzehntes Heft.

1. **W. v. Ignatowsky.** Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen und Erwiderung an **F. Kottler** 589
2. **W. N. Obolensky.** Über elektrische Ladungen in der Atmosphäre 644
3. **Johann Dejmek.** Wahrscheinlichkeitstheoretische Betrachtungen zur Verzögerungszeit bei Funkenentladungen 667

Ausgegeben im September 1925.

Fünfzehntes Heft.

1. **Rudolf Feick.** Über die Farbe von kolloidalem Silber und Quecksilber 673
2. **Balebail Dasannacharya.** Über die freien Weglängen der Lichterregung und ihre Störungen bei Wasserstoffatomen. Hierzu Tafel V 697
3. **Hans Martin.** Über Tonhöhe und Dämpfung der Schwingungen von Saiten in verschiedenen Flüssigkeiten 727
4. **Hermann Auer.** Die Strahlungsemission im Vakuum . . . 758

Ausgegeben im Oktober 1925.

Sechzehntes Heft.

1. **Johannes Picht.** Über den Schwingungsvorgang, der einem beliebigen (astigmatischen) Strahlenbündel entspricht 785

Ausgegeben im Oktober 1925.

Zur gefl. Beachtung! Die Seitenzahlen sind ab Heft 15 versehentlich um 100 zurückpaginiert worden. Es muß also statt S. 573ff. richtig heißen S. 673 ff. Der Bandinhalt zeigt die richtigen Seitenzahlen.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I.	A. Sacklowski.
„ II.	R. Blunck u. P. P. Koch.
„ III u. IV.	P. P. Koch u. H. Vogler.
„ V.	B. Dasannacharya.

1925. № 9.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 77.

---

1. *Das thermische Leitvermögen von Drähten und Stäben;*

von T. Barratt und R. M. Winter.[1]

Einleitung.

Das thermische Leitvermögen fester Stoffe ist auf sehr verschiedenen Wegen bestimmt worden; die für gute Leiter benutzten Methoden weichen in der Regel von den für die Messung von schlechten Leitern verwendeten völlig ab. Die Materialmenge, welche bei irgendeiner der beschriebenen Verfahren erforderlich war, ist gewöhnlich beträchtlich, so daß Messungen an seltenen und teuren Metallen schon wegen der Kosten schwierig auszuführen waren. In dem ersten Teil dieser Mitteilung wird ein Verfahren beschrieben[2]), nach welchem das thermische Leitvermögen von ganz kleinen Proben sehr verschiedener Stoffe bestimmt worden ist, und zwar sowohl von ziemlich guten Leitern wie Platin, Rhodium und Iridium bis zu schlechten Leitern wie Glas, Holz und Ebonit. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte stimmen mit denen anderer Beobachter — so weit solche Werte zur Verfügung stehen — gut überein.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die Ableitung der Formel gegeben, auf welche das Versuchsverfahren sich gründet; gleichzeitig wird eine Anzahl von anderen Ergebnissen aus der fundamentalen Differentialgleichung abgeleitet. Wenngleich der zweite Teil in der Form rein mathematisch ist und wenn die Formeln und Methoden auch von diesem Gesichtspunkt aus von Interesse sind, so besitzen sie doch alle eine unmittelbare experimentelle Bedeutung und deuten auf neue Versuchsmethoden, von denen jede auf ein besonderes Problem Anwendung finden kann.

---

1) Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von .Koppel, Berlin.

2) Proc. Phys. Soc. London 26. S. 347. 1914.

I. Versuche.

Wenn ein dünner Stab oder ein Draht von bekannten Abmessungen in einen Behälter von konstanter Temperatur gebracht wird und ihm an einem Ende „H“ Kalorien in der Sekunde zugeführt werden, so gilt, wie im zweiten Teil (Aufgabe 3) abgeleitet wird, nach Erreichung des stationären Zustandes

$$k = \frac{H^2}{p\,q\,h\,V^2}\,\mathfrak{Ctg}^2\,\alpha\,l\,.$$

Hier bedeutet k das thermische Leitvermögen des Drahtes, p seinen Umfang, q die Fläche seines Querschnittes, l seine Länge, h das Emissionsvermögen seiner Oberfläche, V die Temperatur des heißen Endes und α die Größe $\sqrt{\frac{h\,p}{q\,k}}$. Wenn l groß ist, so nähert sich $\mathfrak{Ctg}\,\alpha\,l$ der Einheit und es gilt

$$h = \frac{H^2}{p\,q\,k\,V^2}\,.$$

Es wurden vorläufige Versuche ausgeführt, um die Anwendbarkeit der letzten Formel zu prüfen. Ihre Benutzung erwies sich als völlig gerechtfertigt für Stäbe von ganz mäßiger Länge. So blieb selbst bei einem Silberdraht von 1 mm Durchmesser nur 0,1 Proz. der ihm mitgeteilten Wärme in 50 cm Entfernung vom heißen Ende in dem Draht zurück, und ein Draht von dieser Länge konnte im mathematischen Sinne als unendlich lang betrachtet werden. Die Minimallänge für schlechtere Leiter war entsprechend kürzer und betrug z. B. 20 cm für Platin und 12 cm für Neusilber.

Abgesehen von den Abmessungen des Stabes waren zu bestimmen H, V und h. Die beiden ersten Größen sind in der folgenden Weise festgestellt worden.

Messung von H und V.

Bei Metalldrähten wird das zu untersuchende Stück an einem Ende elektrolytisch mit Kupfer überzogen und sorgfältig in eine schwach konische Bohrung des Kupferzylinders A (Fig. 1) eingepaßt, der zu dem Hohlzylinder AC gehört. Um die Außenseite der letzten ist eine Heizspule von feinem Platinwiderstandsdraht gewunden. Die Wärmemenge, die dem System in jedem Augenblick zugeführt wird, erhält man aus der Stromstärke im Draht und dem Spannungsabfall zwischen den

Zuleitungen der Heizspule. Die Temperatur im Inneren des Zylinders AC und demnach die Temperatur des heißen Stabendes, sobald der stationäre Zustand eingetreten ist, wird gemessen durch das Platinwiderstandsthermometer Pt_1 in Verbindung mit einer Brücke nach Callendar-Griffiths. Die zu messende Probe ragt in eine Messinghülle hinein, die durch einen Wassermantel auf konstanter Temperatur erhalten wird. Die Temperatur dieser Hülle wird durch ein anderes Platinwiderstandsthermometer angegeben.

Um einen Versuch auszuführen, wird die Probe in die richtige Lage gebracht und durch die Heizspirale ein Strom geschickt, bis die Temperatur des heißen Endes stetig bei einem Punkt V^0 oberhalb der Temperatur der Hülle liegt. Man bestimmt Potentialdifferenz und Strom der Heizspirale und berechnet aus diesen Größen die in der Sekunde erzeugte Wärmemenge. Jetzt entfernt man den Draht und wiederholt den Versuch, wobei man den Strom so regelt, daß die Temperaturdifferenz V^0 wiederum ebenso groß wird wie vorher. Die Tatsache, daß der Zylinder AC sich in beiden Fällen bei derselben Temperatur befindet, gibt die Sicherheit dafür, daß alle anderen Wärmeverluste als die von der Oberfläche des Drahtes stammenden dieselben sind. Demnach liefert der Unterschied zwischen der vor und nach der Entfernung des Drahtes erzeugten Wärmemengen den Wert von H, also die Wärmemenge, die in der Sekunde auf den Draht übertragen wird.

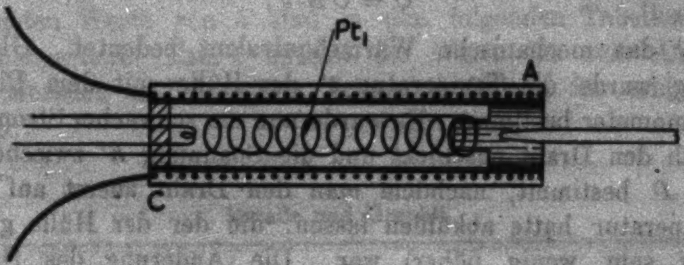


Fig. 1.

Der für schlecht leitende feste Stoffe benutzte Apparat war derselbe; nur wurden genau abgedrehte Stäbe von 5 bis 6 mm Durchmesser an Stelle der Drähte von etwa 1 mm Dicke verwendet. Das Meßverfahren war in beiden Fällen dasselbe.

Messung von *h*.

Der elektrische Widerstand einer bekannten Länge der Drahtprobe zwischen den Punkten C und D wurde zuerst bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, um so den Temperaturkoeffizienten zu erhalten. Dann brachte man die Probe in dieselbe Hülle von konstanter Temperatur, die man bei der Bestimmung von H und V benutzt hatte, und stellte so genau wie möglich die bei diesen Messungen herrschenden Versuchsbedingungen wieder her. Ein verhältnismäßig starker Strom C (etwa 2,0 bis 2,5 Amp.) wurde nun durch den Draht geschickt und die Spannung E zwischen den Punkten C und D bestimmt. Die dem Teil CD in der Sekunde mitgeteilte Wärme Q betrug demnach

$$Q = CE/J,$$

wo J das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet. Gleichzeitig wurde die Temperatur t' der Hülle mit dem Platinthermometer bestimmt. Es wurde nun ein schwacher Strom (C') durch den Draht geschickt und die Spannung E' zwischen C und D bestimmt, nachdem man den Draht zuerst auf eine Temperatur hatte abkühlen lassen, die der der Hülle gleich (oder sehr wenig höher) war. Die Änderung des Drahtwiderstandes wird natürlich gegeben durch den Ausdruck $E/C - E'/C'$.

Aus der Kenntnis des Temperaturkoeffizienten des Drahtes kann der Überschuß seiner Temperatur über die der Hülle genau bestimmt werden. Die Wärmemenge, die dem Drahtteil zwischen C und D und demnach der Hülle zugeführt wird, ist gegeben durch den Ausdruck $(CE - C'E')/J$. Ist demnach s der Flächenraum des Drahtes zwischen C und D und $t - t'$ der Temperaturunterschied zwischen Draht und Hülle, so erhalten wir

$$h = \frac{CE - C'E'}{s(t - t')J}.$$

Bei den schlechtesten Leitern konnte die direkte Methode natürlich nicht benutzt werden. Es wurde angenommen, daß das Emissionsvermögen aller Stäbe (die alle dieselbe Größe hatten, und mit einem mattschwarzen Lack bedeckt waren) dasselbe war, einschließlich der Stäbe der Metalle Blei und

Wismut. Unter Benutzung der Werte von Jäger und Diesselhorst für das thermische Leitvermögen dieser Metalle wurde das Emissionsvermögen aus den Messungen von H und V berechnet mit Hilfe der oben angegebenen Formel, welche nach Umformung aussagt, daß

$$h = \frac{H^2}{p\,q\,k\,V^2}\,.$$

Versuchsergebnisse.

Die Werte von H, V und h, die man in der beschriebenen Weise bestimmt hatte, wurden zusammen mit den durch unmittelbare Messung erhaltenen Werten von p und q in die bereits erwähnte Formel eingesetzt. Die auf diese Weise berechneten Werte von k sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Tab. 1 enthält die Werte für eine Anzahl von Metallen und Graphit, Tab. 2 die Werte für schlechte Leiter.

Tabelle 1.

Metalle und Graphit.

Material	„k“ Kalorien /cm, sec, Grad.		Bemerkungen
	17° C	100° C	
Platin	0,165	0,170	J. u. D. 0,166 u. 0,178
Platin m. 10% Iridium .	0,074	0,075	
Platin m. 15% Iridium .	0,056	0,059	
Platin m. 20% Iridium .	0,042	0,042	
Platin m. 10% Rhodium	0,072	0,078	
Iridium	0,141	0,185	Spez. Gew. 22,33
Rhodium	0,210	0,192	Spez. Gew. 12,505
Gold	0,705	0,701	Spez. Gew. 19,49 J. u. D. 0,700 u. 0,702
Eureka (Constantan) . .	0,053	0,056	J. u. D. 0,054 u. 0,064
Wolfram („Pladuram“) .	0,476	0,472	
Palladium (käufl.)	0,101	0,100	
Palladium (rein)	0,144	0,143	J. u. D. 0,168 u. 0,182
Tantal	0,130	0,129	Spez. Gew. 16,67
Molybdän	0,346	0,333	Spez. Gew. 9,933
Graphit.	0,087	0,088	Graphit aus „Kohinoor“ Bleistift (6 H); Spez. Gew. 2,11

(„J. u. D.“ bezeichnet W. Jaeger und H. Diesselhorst, Abh. d. Phys. Techn. Reich. 3. S. 269. 1900.)

Tabelle 9.

Nichtmetalle.

Material	Dichte ccm	$k \times 10^4$ 20° C	 100° C
Kieselsäure, geschmolzen	2,17	28,7	25,5
Natronglas	2,59	17,2	18,2
Fibre (rot)	1,29	11,2	11,9
Ziegelstein	1,78	11,0	10,9
Ebonit	1,19	1,86	1,81
Gaskohle	1,42	85,0	95,0
Mahagonyholz	0,55	5,09	6,05
Satin-Walnußholz d. Fasern	0,50	4,86	5,42
Satin-Walnußholz d. Fasern	0,50	1,60	2,48
Eiche	0,65	5,88	6,07
Lebensbaum	1,16	6,04	7,16
Greenheart (Nectandra Rodicei, Hook)	1,08	11,2	11,0
Amer. Whitewood (Liriodendron tulipifera L.)	0,575	4,07	4,48
Buchsbaum	0,901	3,56	4,14

II. Theoretischer Teil.

Der schwierigste Teil des geschilderten Verfahrens ist die Messung des Emissionsvermögens *h*. Es wäre demnach wünschenswert, nach Möglichkeit einen Ausdruck von *k* zu finden, der von *h* unabhängig ist. Der Wert von *h* schwankt stark mit der Natur der Oberfläche, den Abmessungen des strahlenden Stoffes, der Beschaffenheit der Umgebung und der Temperatur. In der Tat ist ein wirklich befriedigender Ausdruck für die Änderung von *h* mit der Temperatur allein nicht bekannt. Es ist jedoch nachgewiesen worden, daß für irgendein System, bei dem der Temperaturunterschied zwischen der Probe und ihrer Umgebung 10° C nicht überschreitet, das Emissionsvermögen ihrer Oberfläche innerhalb der Versuchsfehler als konstant betrachtet werden kann. Mit dieser Einschränkung erscheint es demnach vom Standpunkt der mathematischen Analysis als berechtigt, *h* als konstante Größe zu betrachten, welche demnach ohne weitere Definition eliminiert werden kann. Bei der folgenden Besprechung wird eine Aufgabe entwickelt, welche von *h* unabhängig ist und welche sich ganz allgemein auf das Problem der Wärmeleitung in dünnen Drähten oder Stäben anwenden läßt. Es werden dann besondere Fälle behandelt, von denen der eine zu der in Teil I verwendeten Formel führt. Die Anwendungen auf experimentelle Methoden sind klar.

Zusammenstellung der zu lösenden Aufgaben.

1. Das thermische Leitvermögen soll gefunden werden aus den Messungen der Dimensionen des Stabes, der dem einen Ende in der Sekunde zugeführten Wärme, der Temperatur des heißen Endes und der Temperatur eines anderen Punktes des Stabes.

2. Ein besonderer Fall von 1., nur anwendbar, wenn der Stab lang ist.

3. Ein besonderer Fall von 1., welcher für viele metallische Systeme anwendbar ist und zu der in Teil I benutzten Formel führt.

4. Das thermische Leitvermögen soll gefunden werden, wenn gegeben sind: die Dimensionen des Stabes, die dem einen Ende in der Sekunde zugeführte Wärmemenge und die Temperatur der beiden Enden.

5. Das thermische Leitvermögen soll gefunden werden, wenn gegeben ist: das Verhältnis der zugeführten Wärmemenge zur Temperatur des heißen Endes für zwei verschiedene Längen desselben Stabes.

6. Das Emissionsvermögen h soll unmittelbar bestimmt werden, wenn dieselben Daten wie bei 4. angegeben sind.

7. Das thermische Leitvermögen einer in einem engen, langen Metallrohr eingeschlossenen Flüssigkeit soll bestimmt werden, wenn gegeben sind: die Dimensionen des Rohres, das thermische Leitvermögen des Metalles und irgendeine Datenreihe von 1 bis 5.

Bemerkung. Die experimentellen Bedingungen werden ähnlich angenommen, wie die in Teil I beschriebenen.

Erläuterung der benutzten Zeichen.

l = Länge des Stabes in Zentimetern;
q = Fläche des Querschnittes des Stabes;
p = Umfang des Stabes in Zentimetern;
h = Emissionsvermögen der Oberfläche des Stabes, d. h. Anzahl der in der Sekunde abgegebenen gcal für 1 qcm der Oberfläche und 1 Centigrad Temperaturdifferenz;

k = Koeffizient des thermischen Leitvermögens des Materiales;
$\alpha = \sqrt{hp/qk}$;
H = Anzahl der dem heißen Ende in der Sekunde zugeführten Kalorien;
V = Temperaturdifferenz in Zentigraden zwischen dem heißen Ende des Stabes und der Hülle von konstanter Temperatur;
V' = dieselbe Größe für das kalte Ende des Stabes;
v = Temperaturdifferenz zwischen einem Punkt in der Entfernung von x cm vom heißen Ende des Stabes und der Hülle.

Mathematische Beweise.

1. Es soll k gefunden werden, wenn gegeben sind: p, q, l, H, V, v und x.

Die Temperaturverteilung des an einem Ende erhitzten Stabes wird dargestellt durch die bekannte Differentialgleichung:

$$\frac{d^2 v}{d x^2} = \frac{h p}{q k} \cdot v = \alpha^2 v\,, \tag{1}$$

welche nur durch die Bedingung eingeschränkt wird, daß der Stab so dünn ist, daß die Temperatur über jede Ebene, normal zu seiner Länge, merklich gleichförmig ist.

Eine allgemeine Lösung von Gleichung (1) ist:

$$v = A\,\mathfrak{Cof}\,\alpha x + B\,\mathfrak{Sin}\,\alpha x\,, \tag{2}$$

wo A und B Konstanten sind.

Um die Werte von A und B zu bestimmen, wird $x = 0$ gesetzt; dann ist $v = V$ und $A = V$.

Für $x = 0$ wird auch $H = -kq\left(\frac{dv}{dx}\right)$; demnach $\frac{dv}{dx} = -\frac{H}{qk}$.

Durch Differentiation von Gleichung (2) erhält man:

$$\frac{dv}{dx} = \alpha A\,\mathfrak{Sin}\,\alpha x + \alpha B\,\mathfrak{Cof}\,\alpha x = \alpha B\,, \quad \text{wenn } x = 0\,.$$

Daher $\qquad \alpha B = -\frac{H}{kq} \quad$ und $\quad B = -\frac{H}{kq\alpha}$.

Demnach im allgemeinen:

$$v = V\,\mathfrak{Cof}\,\alpha x - \left(\frac{H}{kq\alpha}\right)\mathfrak{Sin}\,\alpha x \tag{3}$$

und

$$\frac{dv}{dx} = \alpha V\,\mathfrak{Sin}\,\alpha x - \left(\frac{H}{kq}\right)\mathfrak{Cof}\,\alpha x\,. \tag{4}$$

Setzen wir jetzt $x = l$, dann wird $v = V'$ und

$$V' = V\,\mathfrak{Cos}\,\alpha l - \left(\frac{H}{kq\alpha}\right)\mathfrak{Sin}\,\alpha l, \tag{5}$$

sowie

$$\frac{dv}{dx} = \alpha V\,\mathfrak{Sin}\,\alpha l - \left(\frac{H}{kq}\right)\mathfrak{Cos}\,\alpha l. \tag{6}$$

Wenn aber $x = l$ ist, so wird die Wärmemenge, die durch die Endfläche des Stabes geht, identisch mit der von der Oberflächenschicht emittierten Wärme.

Für $x = l$ wird demnach

$$-kq\cdot\left(\frac{dv}{dx}\right) = hqV',$$

so daß für $x = l$

$$\frac{dv}{dx} = -\frac{hV'}{k} = -\left(\frac{hp}{qk}\right)\cdot\left(\frac{qV'}{p}\right) = -\left(\frac{q\alpha^2}{p}\right)\cdot V'.$$

Substituiert man aus Gleichung (5) und (6), so erhält man:

$$\alpha V\,\mathfrak{Sin}\,\alpha l - \left(\frac{H}{kq}\right)\mathfrak{Cos}\,\alpha l = -\left(\frac{q\alpha^2}{p}\right)\left(V\,\mathfrak{Cos}\,\alpha l - \left(\frac{H}{kq\alpha}\right)\mathfrak{Sin}\,\alpha l\right).$$

Multipliziert man überall mit $pkq\,\mathfrak{Sec}\,\alpha l$ und formt um, so erhält man:

$$k = \frac{H}{q\alpha V}\cdot\frac{q\alpha\,\mathfrak{Tg}\,\alpha l + p}{q\alpha + p\,\mathfrak{Tg}\,\alpha l} \tag{7}$$

$$= \left(\frac{H}{q\alpha V}\right)\cdot\mathfrak{Ctg}\left[\alpha l + \mathfrak{Arc\,Tg}\left(\frac{q\alpha}{p}\right)\right]. \tag{8}$$

Aus Gleichung (3) folgt: $kq\alpha v = kq\alpha V\,\mathfrak{Cos}\,\alpha x - H\,\mathfrak{Sin}\,\alpha x$, und demnach

$$k = \frac{H}{q\alpha V}\cdot\frac{\mathfrak{Sin}\,\alpha x}{\mathfrak{Cos}\,\alpha x - \frac{v}{V}}. \tag{9}$$

Vereinigt man Gleichung (8) und (9), so erhält man die Beziehung:

$$\frac{\mathfrak{Sin}\,\alpha x}{\mathfrak{Cos}\,\alpha x - \frac{v}{V}} = \frac{q\alpha\,\mathfrak{Tg}\,\alpha l + p}{q\alpha + p\,\mathfrak{Tg}\,\alpha l}, \tag{10}$$

$$= \mathfrak{Ctg}\left[\alpha l + \mathfrak{Arc\,Tg}\left(\frac{q\alpha}{p}\right)\right]. \tag{11}$$

Während nun ein expliziter Ausdruck für α nicht zu erhalten ist, macht es keine Schwierigkeiten, diese Größe graphisch auszuwerten. Alle Größen, mit Ausnahme von α, sind bekannt;

indem man nun α einige willkürliche Werte beilegt, ist es möglich, die folgenden Kurven zu zeichnen:

$$\frac{\mathfrak{Sin}\,\alpha x}{\mathfrak{Cos}\,\alpha x - \frac{v}{V}} = f(\alpha) \quad \text{und} \quad \frac{q\alpha\,\mathfrak{Tg}\,\alpha l + p}{q\alpha + p\,\mathfrak{Tg}\,\alpha l} = F(\alpha).$$

Dies kann mit einem beliebigen Genauigkeitsgrade geschehen.

Der Wert von α beim Schnittpunkt der beiden Kurven ist der Wert, welcher die Beziehungen (10) und (11) erfüllt. Die andere Koordinate am Schnittpunkt gibt die Werte von $f(\alpha)$ oder $F(\alpha)$ an diesem Punkt. Der Wert für k folgt nun durch einfache Substitution in Gleichung (9).

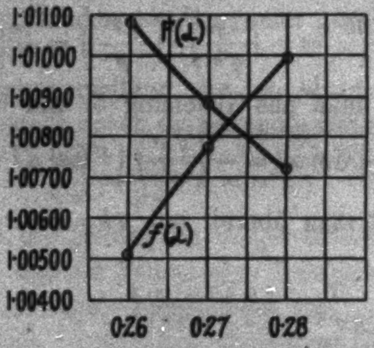


Fig. 2.

Es ist zu bemerken, daß keine Annäherungen gemacht werden mußten und daß die Größe h nicht weiter auftritt.

Beispiel. Ein numerisches Beispiel wird das Verfahren erläutern:

Ein zylindrischer Draht von 10,0 cm Länge und 0,2 cm Dicke wird in einer Hülle von konstanter Temperatur angebracht und an einem Ende mit einer Geschwindigkeit von $6{,}290 \times 10^{-3}$ cal/sec erhitzt. Nach Eintritt des Gleichgewichtes ist das warme Ende 5,0° C heißer als die Hülle, während in einer Entfernung von 7,31 cm vom heißen Ende die Temperatur 0,83° C oberhalb der der Hülle liegt. Es ist das thermische Leitvermögen des Drahtes festzustellen.

Wir haben die folgenden Daten:

$$r = 0{,}100,\quad p = 0{,}6283,\quad q = 0{,}03142,\quad l = 10{,}0,$$
$$H = 6{,}290 \times 10^{-3},\quad V = 5{,}00,\quad v = 0{,}83,\quad x = 7{,}31.$$

Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß der Wert für α zwischen 0,26 und 0,28 liegt. Das Verfahren, die genauen Werte zu erhalten, ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

α	$q\alpha/p$	αx	αl	$\mathfrak{Cof}\,\alpha x$	$\mathfrak{Sin}\,\alpha x$	$f(\alpha)$	$\mathfrak{Tg}\,\alpha l$	$F(\alpha)$
0,2600	0,0130	1.9006	2,6000	3,4197	3,2702	1,00508	0,98903	1,01081
0,2700	0,0135	1,9737	2,7000	3,6681	3,5292	1,00773	0,99101	1,00883
0,2800	0,0140	2,0468	2,8000	3,9361	3,8070	1,00997	0,99263	1,00722

Die beiden Kurven schneiden sich bei dem Punkt: $\alpha = 0{,}2728$, $f(\alpha) = F(\alpha) = 1{,}00835$ (vgl. Fig. 2), woraus folgt, daß

$$k = \frac{H}{q\,\alpha\,V} \cdot f(\alpha) = \frac{6{,}290 \times 10^{-3} \times 1{,}00835}{0{,}031416 \times 0{,}2728 \times 5} = 0{,}1480.$$

2. *Ein besonderer Fall von 1., wenn l groß ist.*

Wenn l groß ist, so nähert sich $\mathfrak{Tg}\,\alpha l$ der Einheit, und es folgt aus Gleichung (7), daß $k = H/q\,\alpha\,V$.

Daher aus Gleichung (10):

$$\frac{\mathfrak{Sin}\,\alpha x}{\mathfrak{Cof}\,\alpha x - \frac{v}{V}} = 1.$$

Demnach

$$\frac{v}{V} = \mathfrak{Cof}\,\alpha x - \mathfrak{Sin}\,\alpha x = e^{-\alpha x},$$

und

$$-\alpha x = \ln\left(\frac{v}{V}\right),$$

sowie

$$\alpha = \left(\frac{1}{x}\right) \cdot \ln\left(\frac{v}{V}\right) = \frac{1}{x} \cdot \ln\left(\frac{V}{v}\right)$$

und

$$k = \frac{H}{q\,\alpha\,V} = \frac{H x}{q\,V \cdot \ln\left(\frac{V}{v}\right)}. \tag{12}$$

3. *Ein besonderer Fall von 1., wenn $\sqrt{h\,q/p\,k}$ klein ist.*

Bei sehr vielen Drähten und dünnen Stäben, besonders bei solchen aus guten Leitern, wird die Größe $\sqrt{h\,q/p\,k}$ klein im Vergleich mit der Einheit und kann daher vernachlässigt werden. Daher

$$\frac{q\,\alpha}{p} = \sqrt{\frac{q^2\,h\,p}{p^2\,q\,k}} = \sqrt{\frac{h\,q}{p\,k}},$$

eine im Vergleich zur Einheit geringe Größe.

Setzt man in Gleichung (8) und (11) ein, so folgt:

(13) $$k = \frac{H}{q\,\alpha\,V}\,\mathfrak{Ctg}\,\alpha\,l$$

und

(14) $$\frac{\mathfrak{Sin}\,\alpha\,x}{\mathfrak{Cof}\,\alpha\,x - \frac{v}{V}} = \mathfrak{Ctg}\,\alpha\,l\,.$$

Hierdurch wird die graphische Lösung von Gleichung (11) sehr vereinfacht; man wird bemerken, daß in dem numerischen Beispiel die Tabellenwerte von $F(\alpha)$ sehr nahezu die Reziproken der Werte von $\mathfrak{Tg}\,\alpha\,l$ sind. Der Fehler, den man begeht, wenn man $F(\alpha) = \mathfrak{Ctg}\,\alpha\,l$ setzt, würde nur 0,2 Proz. des Wertes von k betragen.

Aus Gleichung (13) folgt, daß

$$k^2 = \frac{H^2\,\mathfrak{Ctg}^2\,\alpha\,l}{q^2\,\alpha^2\,V^2} = \frac{H^2\,\mathfrak{Ctg}^2\,\alpha\,l}{q^2\,(h\,p/q\,k)\,V^2} = \frac{k\,H^2\,\mathfrak{Ctg}^2\,\alpha\,l}{p\,q\,h\,V^2}$$

und demnach

(15) $$k = \frac{H^2}{p\,q\,h\,V^2}\,\mathfrak{Ctg}^2\,\alpha\,l\,.$$

Dies ist die im ersten Teile gebrauchte Formel.

4. *Es soll k aus Messungen von q, l, H, V und V' gefunden werden.*

Aus Gleichung (14) folgt:

$$\frac{\mathfrak{Sin}\,\alpha\,x}{\mathfrak{Cof}\,\alpha\,x - \frac{v}{V}} = \mathfrak{Ctg}\,\alpha\,l\,.$$

Für $x = l$ und $v = V'$ wird

$$\mathfrak{Sin}^2\,\alpha\,l = \mathfrak{Cof}^2\,\alpha\,l - \left(\frac{V'}{V}\right)\cdot\mathfrak{Cof}\,\alpha\,l\,.$$

Daher

$$\left(\frac{V'}{V}\right)\mathfrak{Cof}\,\alpha\,l = \mathfrak{Cof}^2\,\alpha\,l - \mathfrak{Sin}^2\,\alpha\,l = 1\,.$$

Demnach

(16) $$\mathfrak{Cof}\,\alpha\,l = \frac{V}{V'}$$

und

(17) $$\alpha = \frac{1}{l}\cdot\mathfrak{Arc}\,\mathfrak{Cof}\left(\frac{V}{V'}\right),$$

während

(18) $$\mathfrak{Sin}\,\alpha\,l = \frac{\sqrt{V^2 - V'^2}}{V'}\,; \quad \text{und} \quad \mathfrak{Ctg}\,\alpha\,l = \frac{V}{\sqrt{V^2 - V'^2}}\,.$$

Da nach Gleichung (13)

$$k = \frac{H}{q\alpha V}\cdot \mathfrak{Ctg}\,\alpha l,$$

so wird nach Gleichung (17) und (18)

$$(19)\quad k = \frac{H}{qV}\cdot\frac{l}{\mathfrak{Arc\,Cos}\left(\frac{V}{V'}\right)}\cdot\frac{V}{\sqrt{V^2-V'^2}} = \frac{Hl}{q\sqrt{(V^2-V'^2)}\cdot\mathfrak{Arc\,Cos}\left(\frac{V}{V'}\right)}.$$

5. *Es soll k gefunden werden, wenn das Verhältnis H/V für zwei Werte von l gegeben ist.*

Da $k = \frac{H\cdot\mathfrak{Ctg}\,\alpha l}{Vq\alpha}$, kann k ganz ähnlich, wie unter 1. gezeigt worden ist, gefunden werden, indem man die aus diesem Ausdruck abgeleiteten Werte für k gegen willkürliche Werte von α für die beiden Werte von H/V abträgt; der Schnittpunkt liefert den richtigen Wert von k.

6. *Es soll h gefunden werden, wenn p, q, l, H, V und V' gegeben sind und $\sqrt{hq/pk}$ klein ist.*

Da nach Definition $\alpha^2 = hp/qk$, so wird $hp = q\alpha^2 k$ und sodann aus Gleichung (13)

$$hp = q\alpha^2\cdot\frac{H}{q\alpha V}\cdot\mathfrak{Ctg}\,\alpha l = \frac{H\alpha\,\mathfrak{Ctg}\,\alpha l}{V}.$$

Es folgt dann aus Gleichung (17) und (18):

$$(20)\quad \begin{cases} h = \left(\frac{H}{pV}\right)\cdot\alpha\,\mathfrak{Ctg}\,\alpha l = \left(\frac{H}{pV}\right)\left[\frac{1}{l}\,\mathfrak{Arc\,Cos}\,\frac{V}{V'}\right]\cdot\frac{V}{\sqrt{V^2-V'^2}} \\ \qquad = \frac{H\,\mathfrak{Arc\,Cos}\left(\frac{V}{V'}\right)}{pl\sqrt{V^2-V'^2}}. \end{cases}$$

Vollkommen allgemeine Lösungen der Aufgaben 4, 5 und 6 können nach genau denselben Verfahren abgeleitet werden, aber die erhaltenen Ausdrücke sind etwas verwickelt.

7. *Es soll das thermische Leitvermögen einer in einem langen engen Rohr eingeschlossenen Flüssigkeit bestimmt werden, wenn die Dimensionen des Rohres und sein thermisches Leitvermögen gegeben sind, sowie irgendeine Reihe der Daten für die Aufgaben 1 bis 5.*

Es sei die Länge des Rohres l, sein Umfang p, die äußere Fläche seines Querschnittes q_1 und die innere q_2; ferner sei das thermische Leitvermögen des Rohres selbst k_1 und das der Flüssigkeit k_2; es sei h das Emissionsvermögen der äußeren Oberfläche.

Die Dicke des Rohres sei so gering gedacht, daß — ebenso wie bei dem dünnen Stab — beim Erhitzen des einen Endes die Isothermenflächen praktisch Ebenen normal zu seiner Länge vorstellen. Wir betrachten einen schmalen Schnitt des Rohres von der Dicke Δx (vgl. Fig. 3). Die Wärme tritt in diesen Schnitt von der einen Seite durch Leitung vom heißen Ende her und verläßt ihn von der anderen Seite. Die in das Rohr selbst eintretende Wärmemenge sei H_1 cal/sec,

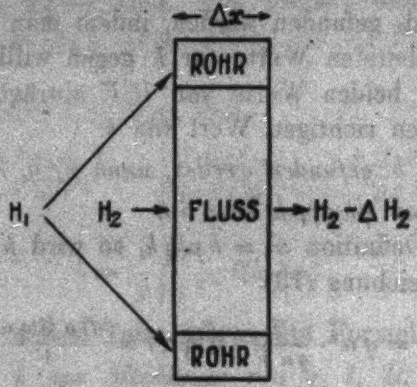


Fig. 3.

wovon ein Teil ausgestrahlt wird, so daß die Menge, welche den Schnitt verläßt um den Betrag ΔH_1 geringer ist. Die entsprechende, in die Flüssigkeit eintretende Wärmemenge sei H_2, wovon ein Teil an das Rohr verloren geht, so daß die durchgehende Menge $H_2 - \Delta H_2$ beträgt. Die von der Flüssigkeit abgegebene Wärme muß vom Rohr aufgenommen werden, so daß der einzige Wärmeverlust des Gesamtsystems die von der äußeren Oberfläche emittierte Wärmemenge ist, welche $-hpv\Delta x$ entspricht, wo v die mittlere Temperatur des Schnittes bedeutet.

Demnach

$$H_1 + \Delta H_2 - hpv\Delta x = H_1\,\Delta H_1,$$

so daß

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = hpv\Delta x,$$

und beim Übergang zur Grenze

$$dH_1 + dH_2 = hpv \cdot dx.$$

Nun wissen wir, daß

$$H_1 = - k_1 (q_1 - q_2) \cdot \frac{dv}{dx} ,$$

so daß $$d H_1 = - k_1 (q_1 - q_2) \cdot \left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right) \cdot d x ,$$

und ähnlich $$d H_2 = - k_2 \cdot q_2 \left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right) \cdot d x ,$$

so daß

$$d H_1 + d H_2 = - [k_1 (q_1 - q_2) + k_2 q_2] \left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right) \cdot d x .$$

Demnach

$$[k_1 \cdot (q_1 - q_2) + k_2 q_2]] \cdot \frac{d^2 v}{d x^2} \cdot d x = - h p v \cdot d x .$$

Wenn wir für $(k_1 \cdot (q_1 - q_2) + k_2 q_2)$ $K q_1$ schreiben, so erhalten wir $K q_1 \left(\frac{d^2 v}{d x^2}\right) \cdot d x = - h p v \cdot d x$, oder

$$\frac{d^2 v}{d x^2} = - \left(\frac{h p}{K q_1}\right) \cdot v .$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie Gleichung (1), welche den Wärmefluß längs eines festen Stabes beschreibt, und auf welche die Aufgaben 1 bis 5 begründet sind. Es ist demnach möglich, K das scheinbare oder resultierende Leitvermögen, nach einem dieser Verfahren zu bestimmen.

Nach der Definition haben wir nun $K = \frac{q_1 - q_2}{q_1} \cdot k_1 - \frac{q_2 k_2}{q_1}$, worin alle Größen bekannt sind mit Ausnahme von k_2, dem thermischen Leitvermögen der Flüssigkeit.

(Eingegangen 10. März 1925.)

2. *Die Wellenfläche der Lichtemission der Kanalstrahlen;*

von J. Stark.

Die vor einiger Zeit in diesen Annalen erschienene Abhandlung Lenards[1]), „Über die Lichtfortpflanzung im Himmelsraum“, gibt mir die Veranlassung, die nachstehende Untersuchung zu veröffentlichen.

Die Flächen gleicher Phase, also die Wellenflächen, sind für den Fall der Lichtemission eines im Bezugssystem des Beobachters ruhenden Punktes in einem isotropen Medium Kugelflächen; außerdem sind für diesen Fall die Wellenlängen in allen von dem leuchtenden Punkt ausgehenden Richtungen gleich groß. Wenn der leuchtende Punkt eine Geschwindigkeit im Bezugssystem besitzt, so sind die Wellenlängen der von ihm ausgehenden Lichtemission nicht mehr in allen Richtungen gleich groß; es gilt vielmehr $\lambda_\alpha = \lambda_0\left(1 - \frac{\mathfrak{v}}{c}\cos\alpha\right)$, wo λ_0 die Wellenlänge für $\mathfrak{v} = 0$, c die Lichtgeschwindigkeit, α der Winkel zwischen $\mathfrak{v}$ und der betrachteten Emissionsrichtung ist. Dieser Einfluß der Bewegung eines leuchtenden Punktes auf die Wellenlänge der von ihm emittierten Strahlung ist im Dopplereffekt an Kanalstrahlen experimentell nachgewiesen.

Nun kann man die Frage stellen, ob die Bewegung eines leuchtenden Punktes außerdem auch auf die Wellenfläche der von ihm emittierten Strahlung einen Einfluß ausübt, also sie aus der Kugelfläche für die ruhende Emission zu einer Rotationsfläche um die Bewegungsachse etwa in der Weise deformiert, daß die Rotationsfläche in der Richtung von $\mathfrak{v}$ vor der Kugelfläche vorausgeeilt, dagegen entgegengesetzt zu $\mathfrak{v}$ hinter der Kugelfläche zurückgeblieben erscheint.

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 73. S. 89. 1923.

Um einen derartigen Einfluß der Bewegung eines leuchtenden Punktes auf die Flächen der von ihm emittierten Wellen zu prüfen, legte ich einer Versuchsanordnung folgenden leitenden Gedanken zugrunde. Ein bestimmter Punkt im Raum der Beobachtung sollte dadurch markiert und festgelegt werden, daß in ihm ruhende Atome zur Lichtemission angeregt wurden. Dies geschah, indem ich Quecksilberatome in dem Raum vor der nahezu ebenen Endfläche eines 4 mm dicken Aluminiumdrahtes durch den Stoß von Wasserstoffkanalstrahlen, welche senkrecht auf die Al-Fläche zuliefen und auf sie auffielen, zur Emission ihrer Spektrallinien anregte. Diese ruhende Hg-Emission fand nämlich ihr Ende an der Al-Fläche. An dieser brachte ich nun außerdem bewegte Atome zur Emission ihrer Spektrallinien, indem ich die Wasserstoffkanalstrahlen, welche die Hg-Emission anregten, senkrecht auf die Al-Fläche zulaufen ließ. Es kamen dann die H-Strahlen in der Al-Fläche zum Stillstand; in dieser erlosch ihre Lichtemission; unmittelbar vor ihr, also an dem durch die ruhende Hg-Emission markierten Orte brachten sie jedoch Lichtwellen zur Emission, während sie noch ihre Geschwindigkeit besaßen. Er rührte somit das eine Ende der im spektrographischen Beobachtungsbild auftretenden H-Linien her von der bewegten H-Emission unmittelbar vor der Al-Fläche. Diese feste Raummarke wurde demnach mit Hilfe der von ihr ausgehenden ruhenden Hg-Emission und gleichzeitig mit Hilfe der von ihr ausgehenden bewegten H-Emission im Beobachtungsspektrogramm abgebildet. Waren die von der festen Raummarke ausgehenden Wellenflächen der bewegten H-Emission ebenso Kugelflächen wie die Wellenflächen der ruhenden Hg-Emission, so mußten die auf der Al-Fläche aufsitzenden Enden der H-Linien im Spektrogramm in gleicher Höhe wie die Enden der Hg-Linien erscheinen. Wenn dagegen die Wellenflächen der Lichtemission der H-Kanalstrahlen durch die Bewegung aus der Kugelform deformiert und ihre Normalen (Strahlen), soweit sie nahezu oder genau senkrecht zur Bewegungsachse standen, um einen Winkel von der Ordnung v/c gegen die Kugelflächenradien der Hg-Emission in der einen oder entgegengesetzten Richtung verdreht wurden, so mußten die bezeichneten Enden der H-Linien um einen Abbildungswinkel von der Ordnung v/c über die

Enden der Hg-Linien hinausragen oder um den gleichen Winkel verkürzt erscheinen.

Zur experimentellen Prüfung der vorstehenden grundsätzlichen Überlegung wählte ich folgende Versuchsanordnung. Die zur Erzeugung der Kanalstrahlen verwendete Röhre hatte auf der Kathodenseite die aus der Fig. 1 ersichtliche Form. Die kreisförmige Öffnung in der Mitte der Kathode *KK* hatte einen Durchmesser von 2 mm; durch sie fielen die Kanalstrahlen auf die in 0,7 cm Entfernung hinter ihr aufgestellte, gut polierte, schwach gewölbte Endfläche *AA* eines 4 mm dicken Al-Drahtes, der in der Röhre koaxial mit ihr befestigt war. Die wagrecht an der Röhre sitzende Seitenröhre *SS* setzte sich in einer lotrechten Röhre fort. Diese enthielt einen Tropfen Quecksilber und konnte zur Abkühlung in eine Kältemischung getaucht werden, damit der Hg-Dampfdruck und die Intensität der Hg-Linien reguliert werden konnte. Auf der Rückseite der Kathode war eine in der Figur nicht wiedergegebene kleine eiserne Klappe angebracht, welche mit Hilfe eines Elektromagneten über die Öffnung in der Kathode geschoben oder zurückgezogen werden konnte. Durch sie wurde die Öffnung während der Reinigung der Röhre so lange geschlossen gehalten, bis die H-Kanalstrahlen in großer Reinheit zur Entwicklung kamen.

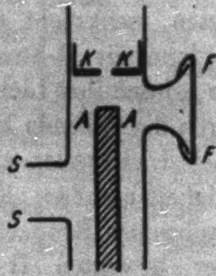


Fig. 1.

Durch das von einer planparallelen Glasplatte gebildete Fenster *FF* konnte das Kanalstrahlenbündel zwischen *KK* und *AA* auf dem Spalt eines Spektrographen abgebildet werden. Dies geschah mit Hilfe eines Objektivs von 30 cm Brennweite; Bild- und Gegenstandsweite betrugen hierbei 60 cm; die Achse des Objektivs lag in der Achse des Spaltrohres des Spektrographen und stand senkrecht zur Geschwindigkeitsachse der Kanalstrahlen. Das Bild der Al-Fläche erschien somit auf dem Spektrographenspalt als Linie und zwar wurde es gerade auf die Mitte des Spaltes gelegt. Das Spalt- und Kameraobjektiv des Spektrographen hatte eine Brennweite von 30 cm.

Die Beobachtungen wurden ausgeführt an der H-Linie 4341 und an den benachbarten Hg-Linien 4348 und 4339. Es wurde für einen Kathodenfall von 4000 Volt und einen Kathodenfall von 8000 Volt je eine Reihe von Aufnahmen bei verschiedenen Hg-Dampfdrucken, also bei verschiedenen Intensitäten der Hg-Linien gemacht. Für den Vergleich der H-Linie mit den Hg-Linien wurden dann diejenigen Aufnahmen ausgewählt, auf welchen die Schwärzungen der zu vergleichenden Linien nahezu gleich groß waren.

Der Vergleich ergab folgendes. Das auf der Al-Fläche aufsitzende Ende der H-Linie erschien auf gleicher Höhe und mit dem gleichen Intensitätsabfall wie die Enden der zwei benachbarten Hg-Linien; der Höhenunterschied war jedenfalls kleiner als $5 \cdot 10^{-2}$ mm.

Bei der Würdigung dieses experimentellen Ergebnisses hat man folgende Tatsachen als Voraussetzung in Betracht zu ziehen. Wie von mir und anderen Beobachtern festgestellt wurde, überwiegt bei den H-Serienlinien, welche von H-Kanalstrahlen in Wasserstoff mit etwas Hg-Dampf zur Emission gebracht werden, weitaus die bewegte Intensität gegenüber der ruhenden Intensität; umgekehrt ist es bei den Hg-Linien, welche unter den gleichen Umständen zur Emission kommen; bei ihnen überwiegt weitaus die ruhende Intensität, zudem ist bei ihnen die Geschwindigkeit der bewegten Intensität ungefähr 15mal kleiner als bei den H-Linien. Was die Geschwindigkeit der H-Kanalstrahlen betrifft, so sind sie bekanntlich auf einen ziemlich ausgedehnten Bereich zwischen mehreren Hundert Volt und dem sie erzeugenden Kathodenfall verteilt. Für einen Kathodenfall von 7000 Volt fand ich in früheren Versuchen als größte Geschwindigkeit, für welche noch eine merkliche bewegte Intensität emittiert wurde, den Wert $6 \cdot 10^7$ cm sec^{-1}. Wenn ich diesen Wert der nachstehenden Rechnung an meinen vorliegenden Beobachtungen für 8000 Volt Kathodenfall zugrunde lege, so ist er sicherlich nicht zu hoch.

Wenn in meinen Beobachtungen die Normalen der Wellenfläche der bewegten H-Serienlinien infolge der Bewegung ihrer Träger um einen Winkel von der Ordnung v/c gegenüber den Normalen der kugelförmigen Wellenfläche gedreht gewesen wären, hätte demnach dieser Winkel den Betrag von $2 \cdot 10^{-3}$ erreicht. Diesem Winkel entspricht für die gewählte Bildweite von 600 mm eine lineare Verschiebung des Linienendes von λ 4341 auf dem Spektrographenspalt und somit im Spektrogramm um 1,2 mm. In Wirklichkeit konnte ich noch nicht einmal eine Verschiebung von $5 \cdot 10^{-2}$ mm feststellen und zwar weder im Sinne einer Verlängerung noch einer Verkürzung der an der Al-Fläche emittierten H-Linie 4341. Wenn somit überhaupt infolge der Bewegung eines Licht emittierenden Punktes bis zu einer Geschwindigkeit von $6 \cdot 10^7$ cm sec^{-1} die Wellenfläche des emittierten Lichtes aus der Form der Kugelfläche um einen Winkel herausgedreht wird, so ist dieser jedenfalls nicht von der Ordnung v/c, sondern mindestens 24 mal kleiner, wenn nicht überhaupt Null.

Innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der vorliegenden Beobachtungen erscheint somit festgestellt, daß *die Wellenfläche der Lichtemission der Kanalstrahlen oder, allgemeiner, eines bewegten leuchtenden Punktes kugelförmig ist.* Durch diese Feststellung und durch die Feststellung des Dopplereffektes in der Lichtemission der Kanalstrahlen ist das geometrische Bild der Wellenbewegung festgelegt, welches ein bewegtes und gleichzeitig eine Serienlinie emittierendes Atom in dem umgebenden Äther in einem zur Wellenlänge großen Abstand von ihm erzeugt.

Ullersricht bei Weiden (Oberpfalz), Februar 1925.

(Eingegangen 20. März 1925.)

3. *Zur Statistik der Oberflächenladungen in Lösungen anorganischer Elektrolyte*[1];

von Walter Wessel.

§ 1. Die Elektrolyte pflegen ihrer wäßrigen Lösung eine Oberflächenladung zu erteilen. Man kann sie messen mittels einer Anwendung der Tropfelektrode, die von Kenrick[2]) angegeben und kürzlich von Frumkin[3]) zu ausgedehnteren, quantitativen Messungen herangezogen wurde. Die wesentlichen Eigentümlichkeiten dieser Aufladung, die gut reproduzierbar ist, sind folgende:

1. Sie ist bei Konzentrationen von einigen Molen des Elektrolyten pro Liter Wasser der *Konzentration* ungefähr *proportional*;

2. ihre *Größe* bewegt sich im Bereiche von einem bis hundert *Millivolt*, wobei

3. die *Säuren an der oberen Grenze* liegen.

4. Ihr *Vorzeichen* ist meist das des *Anions*; Wechsel des Kations bei festgehaltenem Anion beeinflußt ihre Größe viel weniger, als die umgekehrte Zuordnung; insbesondere laden

5. *Säuren immer negativ.*

Die Adsorptionstheorie spricht bei diesen Aufladungen von polaren *Molekülen*, die eine echte Doppelschicht bilden. Diese Auffassung rührt davon her, daß auch (organische) *Nicht*elektrolyte die Oberfläche aufladen[4]) und ist allerdings für diese einstweilen unentbehrlich. Bei Elektrolyten wird man sie aber ohne weiteres fallen lassen, wenn man mit der Annahme *vollständiger Dissoziation* des gelösten Stoffes auskommt. Tatsächlich ist dieser Mechanismus niemals ernstlich angezweifelt.

---

[1]) Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutsch. phys. Gesellsch. am 7. Februar 1925 in Göttingen.

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 19. S. 625. 1896.

[3]) Ztschr. f. phys. Chem. 109. S. 34. 1924.

[4]) A. Frumkin, Ztschr. f. phys. Chem. 111. S. 190. 1924; daselbst weitere Literatur.

Unter diesem Gesichtspunkte sind von statistischer Seite über die Oberflächenladungen besonders von Lenard[1]) im Anschluß an die Deutung des Wasserfalleffektes genauere Vorstellungen entwickelt worden, die nur einer exakteren Fassung bedürfen, als sie damals zweckmäßig war und angestrebt wurde, um zu quantitativen Ergebnissen zu führen. Insbesondere sehen wir mit Lenard in der *Größe des Ionenvolumens* den Faktor, der Größe und Vorzeichen der Oberflächenladung bestimmt. Man kann, wie auch Frumkin und Guyemant[2]) bemerkten, das Zustandekommen der Oberflächenladung mit der Hydratation der Ionen (Bildung „komplexer Moleküle“ bei Lenard) in Zusammenhang bringen. Die Ionen sind im Innern der Lösung hydratisiert, also von einem beweglichen Mantel von Wassermolekülen umgeben, die dem Ion die entgegengesetzte Ladung ihres natürlichen Dipols zukehren. Gelangt ein Ion durch die Wärmebewegung in unmittelbare Nähe der Flüssigkeitsoberfläche, so kann die Wasserumhüllung, die zu ihrer Ausbildung der Länge mehrerer Molekülradien bedarf[2]), nur auf der der Flüssigkeit zugewandten Seite vollständig sein. Die Annäherung an die Flüssigkeitsoberfläche bedingt also eine *teilweise Dehydratation*, wozu eine entsprechende Arbeit aufzuwenden ist. Die Hydratation ist am wenigsten fest bei den räumlich *größten* Ionen — vgl. eine bekannte Betrachtung von Born[3]) und den ganzen Fajansschen Befund[4]); das Ionenvolumen immer *ohne* die Wasserhülle verstanden, die gar nicht begrenzt ist — die *größten* Ionen sind daher am leichtesten in die Oberfläche zu bringen, daher ihre *Ladung* die des *größten* Ions.

Wir sehen also den Grad der Hydratation als Funktion des Abstandes von der Oberfläche an. — *In* der Oberfläche ist natürlich die Hydratation nicht Null, sodaß das Oberflächenpotential nicht einfach gleich der Differenz der Hydratationswärmen von Anion und Kation ist.

---

[1]) P. Lenard, Heidelb. Akad. Ber. A 27., 28. u. 29. Abh. 1914; Ann. d. Phys. 47. S. 463. 1915.

[2]) A. Guyemant, Ztschr. f. Phys. 30. S. 240. 1924.

[3]) M. Born, Ztschr. f. Phys. 1. S. 45. 1920.

[4]) K. Fajans, Verh. d. D. phys. Ges. 21. S. 709. 1919.

Statistisch behandelbar wird das Problem dadurch, daß sich den Ionen gewisse statistische Parameter zuordnen lassen, die nur von ihrem Volum abhängen und räumlich konstant sind. Wir wünschen zu zeigen (§ 3), daß man im Innern der Lösung, bei vollkommener Gleichheit der Ionenzahlen pro Volumeinheit, in einem kleinen Bereiche das *größere Ion* anzutreffen allein seines größeren Volumens wegen *die größere Wahrscheinlichkeit* hat. Bei Einstellung des thermodynamischen und elektrischen Gleichgewichtes werden dann so viele von den größeren Ionen in die Oberfläche abgestoßen, daß der Potentialunterschied die *Antreffwahrscheinlichkeit im Innern wieder für beide Teile gleich* macht.

Für die Berechnung des Gleichgewichtszustandes bedienen wir uns der schon häufig — von Gouy[1]), Herzfeld[2]), v. Laue[3]), Debye und Hückel[4]) u. a. — darauf angewandten Differentialgleichung, der Gouy und v. Laue eine ausführliche Diskussion gewidmet haben. Eine Berechnung der Oberflächenspannung mit ihrer Hilfe unter Heranziehung des Spiegelungsprinzips, ohne Berücksichtigung des Ionenvolumens, wurde von Wagner[5]) gegeben.

§ 2. Das elektrostatische Potential φ in der Flüssigkeit als Funktion des Abstandes x von der Oberfläche im Zeitmittel berechnet sich aus der Poissonschen Differentialgleichung $\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -4\pi\varrho$, wenn man die elektrostatische Dichte ϱ in der bekannten Weise über die Boltzmannsche Formel der statistischen Mechanik mit φ verknüpft. Es scheint zunächst, als sei eben die gesuchte Potentialdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Flüssigkeitsinnern garnicht daraus berechenbar; als bedürfte vielmehr die Festlegung der Integralkurve $\varphi(x)$ als Lösung einer Differentialgleichung zweiter Ordnung der *willkürlichen* Vorgabe des Anfangs- und Endwertes. Eine solche Willkür läßt das Problem gewiß nicht zu; in der Tat zeigt sich, daß man über eine der Integrationskonstanten in *be-*

---

1) L. G. Gouy, Journ. de phys. (4) 2. S. 457. 1910.
2) K. F. Herzfeld, Phys. Ztschr. 21. S. 28. 1920.
3) M. v. Laue, Berl. Akad. Ber. S. 334. 1923.
4) P. Debye u. E. Hückel, Phys. Ztschr. 24. S. 185. 1923.
5) C. Wagner, Phys. Ztschr. 25. S. 474. 1924.

stimmter Weise verfügen muß, um eine physikalisch mögliche, nämlich unperiodische und überall endliche Lösung zu erhalten.

Ist V das Volumen, dv ein Volumelement im Innern der Flüssigkeit und n_i die Anzahl der Ionen einer Sorte i, so pflegt man deren mittlere Anzahl dn_i in dv gleich $n_i\,dv/V$ oder, wenn in dv im Zeitmittel ein Potential φ herrscht, gleich

$$dn_i = n_i \frac{dv}{V} e^{-\varkappa_i \frac{e\varphi}{kT}}$$

($k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ Erg/Grad, $T =$ abs. Temperatur, $\varkappa_i e =$ Ionenladung)

zu setzen. Die Richtigkeit dieses Ansatzes ist in allen den Fällen bestätigt, in denen man das Ionenvolumen als so klein oder dv als so groß annehmen durfte, daß noch zu einer räumlichen Mittelwertbildung genügend Partikel darin lagen — z. B. in der Raumladungstheorie der Elektronenröhren. Man hat denselben Ansatz aber auch erfolgreich angewandt — in der Elektrolyttheorie; Debye und Hückel, a. a. O. — wenn das Potential bereits über die Länge *weniger Ionenradien* hinweg *stark veränderlich* war, man also, um eine genügend kleine Schwankung des Potentials einzugrenzen, das Raumelement *kleiner* als *ein* Ionenvolumen hätten wählen müssen. Die „mittlere Anzahl" von Ionenzentren (in denen wir uns die Ladung vereinigt denken) in einem so kleinen Volumelemente oder vielmehr die Wahrscheinlichkeit, eines darin anzutreffen — der Quotient einer längeren Beobachtungsdauer in die Zeit, während deren ein Zentrum darin verweilt — ist aber sicher *kleiner* als $n_i\,dv/V$; denn dieser Mittelwert ergibt sich nur, wenn die gleichzeitige Anwesenheit *beliebig vieler* von den n_i-Zentren in dv eine mögliche Verteilung darstellt.

Das Potential der Oberflächenladung *ist*, wie man weiß, über wenige Ionenradien stark veränderlich. Wir machen daher unsere Raumelemente *im strengen Sinne* infinitesimal klein und setzen die Wahrscheinlichkeit dW_i, das Zentrum eines Ions $i$ter Sorte darin anzutreffen, gleich

$$dW_i = \frac{n_i}{V}\,\Re_i\,dv \tag{1}$$

bzw. gleich

$$dW_i = \frac{n_i}{V}\,\Re_i\,e^{-\varkappa_i \frac{e\varphi}{kT}}\,dv\,, \tag{2}$$

indem wir eine Größe $\Re_i < 1$ einführen, die, wie sich zeigen wird, von Ionenvolumen und -konzentration und damit vom Index i abhängt. Es ist nicht sinnvoll, darüber nach dem Volumen zu integrieren.

Man wird unter diesen Umständen den Einfluß des *Lösungsmittels*, wenn es ein elektrisches Moment besitzt, nicht mehr einfach durch die Dielektrizitätskonstante charakterisieren, sondern seinen Beitrag ϱ_0 zur elektrischen Dichte additiv hinzufügen. Nach einer bekannten Formel[1]) ist, wenn $\mathfrak{P}$ die Polarisation der Volumeinheit mißt,

$$\varrho_0 = - \operatorname{div} \mathfrak{P}.$$

Damit ergibt sich endgültig als Differentialgleichung des Problems, indem wir $\varrho \, d v = \Sigma z_i e \, d W_i$ und $V = 1$ setzen,

$$\frac{d^2 \varphi}{d x^2} = - 4 \pi e \Sigma n_i z_i \Re_i e^{- z_i \frac{e \varphi}{k T}} + 4 \pi \operatorname{div} \mathfrak{P}. \tag{3}$$

Für die x-Komponente der Polarisation liefert die **Langevin**sche Formel[2]) in erster Näherung

$$P_x = - \frac{n_0 m^2}{3 k T} \frac{d \varphi}{d x}$$

[n_0 Anzahl pro Volumeinheit, m elektrisches Moment der Lösungsmittel- (Wasser-) Moleküle]; wir haben daher, wenn wir

$$\operatorname{div} \mathfrak{P} = \frac{d P_x}{d x}$$

herübernehmen, linkerhand einfach

$$\left(1 + \frac{4 \pi n_0 m^2}{3 k T}\right) \frac{d^2 \varphi}{d x^2}$$

und können einmal durchintegrieren

$$\left(\frac{d \varphi}{d x}\right)^2 = \frac{8 \pi k T}{D} \Sigma n_i \Re_i \left(e^{- z_i \frac{e \varphi}{k T}} - e^{- z_i \frac{e \varphi_\infty}{k T}}\right). \tag{4}$$

Die Größe $D = 1 + \frac{4 \pi n_0 m^2}{3 k T}$ spielt ganz die Rolle einer Dielektrizitätskonstanten. Die Integrationskonstante φ_∞ bezeichnet den Grenzwert, dem φ im Innern der Flüssigkeit zustrebt, wenn $\frac{d\varphi}{dx}$ verschwindet, und ist zunächst unbestimmt. Weiterhin ergibt sich:

---

[1]) **M. Abraham**, Theorie der Elektrizität, 4. Aufl., S. 288.

[2]) Ebenda, S. 262 bis 263.

$$\int \frac{d\varphi}{\sqrt{\Sigma n_i \Re_i \left(e^{-z_i \frac{e\varphi}{kT}} - e^{-z_i \frac{e\varphi_\infty}{kT}}\right)}} = \sqrt{\frac{8\pi k T}{D}}\,(x - c'') \tag{5}$$

(c'' zweite Integrationskonstante).

Das Integral ist im allgemeinen elliptisch oder höher transzendent, φ eine elliptische, d. h. periodisch unendliche Funktion von x (vgl. auch die Diskussion durch v. Laue im einfachsten Falle). Wir erhalten eine physikalisch mögliche Lösung nur, wenn wir über die Integrationskonstante φ_∞ in bestimmter Weise verfügen, nämlich so, daß *die rationale Funktion mehr als zweiten Grades, die das elliptische Integral charakterisiert, mehrfache Wurzeln bekommt.*

Die Einzelfälle sind:

1. eineinwertige Elektrolyte (NaCl, HBr usw.)

$$z_1 = +1 \quad \text{(Kation)},$$
$$z_2 = -1 \quad \text{(Anion)}.$$

Die Substitution

$$-\frac{e\varphi}{kT} = \ln y \tag{6}$$

in (5) liefert linkerhand

$$-\frac{kT}{e}\int \frac{dy}{\sqrt{f(y)}}\,,$$

$$f(y) = n_1 \Re_1 y^3 - c' y^2 + n_2 \Re_2 y\,,$$

$$c' = n_1 \Re_1 e^{-\frac{e\varphi_\infty}{kT}} + n_2 \Re_2 e^{+\frac{e\varphi_\infty}{kT}}\,. \tag{7}$$

In diesem Falle braucht von $f(y) = 0$ nur die Wurzel

$$y = \frac{c' \pm \sqrt{c'^2 - 4 n_1 n_2 \Re_1 \Re_2}}{2 n_1 \Re_1}$$

doppelt, also

$$c' = \sqrt{4 n_1 n_2 \Re_1 \Re_2} \tag{8}$$

zu sein. Mit (7) und (8) ist aber φ_∞ willkürfrei festgelegt:

$$\varphi_\infty = \frac{kT}{2e} \ln \frac{n_1}{n_2} \frac{\Re_1}{\Re_2}\,.$$

Aus der Neutralitätsbedingung

$$\Sigma n_j z_j = 0$$

folgt noch

$$n_1 = n_2 ,$$

sodaß endlich

(9)
$$\varphi_\infty = \frac{kT}{2e} \ln \frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2}$$

bleibt.

2. Für zweizweiwertige Elektrolyte ($CuSO_4$), allgemein für $z - z$ = wertige ist e durch ze zu ersetzen.

3. Bei Elektrolyten mit zweiwertigem Kation und einwertigem Anion ($CaCl_2$)

$$z_1 = + 2 ,$$
$$z_2 = - 1$$

ist nach der Substitution (6)

$$f(y) = n_1 \mathfrak{N}_1 y^4 - c' y^2 + n_2 \mathfrak{N}_2 y$$

(10)
$$c' = n_1 \mathfrak{N}_1 e^{-2 \frac{e \varphi \infty}{kT}} + n_2 \mathfrak{N}_2 e^{+ \frac{e \varphi \infty}{kT}} .$$

Nullsetzen der Diskriminante von $f(y) = 0$ (nach Division mit y) liefert

(11)
$$c' = \sqrt[3]{\frac{27}{4} n_1 n_2^2 \mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2^2} .$$

Die Vereinigung von (10) und (11) gibt eine leicht aufzulösende, transzendente Gleichung für $\varphi \infty$ mit der reellen Wurzel

$$\varphi \infty = \frac{kT}{3e} \ln \frac{2 n_1}{n_2} \frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2} .$$

Die Nebenbedingung

$$\Sigma n_j z_j = 0$$

verlangt noch

$$n_2 = 2 n_1 ,$$

sodaß sich, wieder unabhängig von n,

(12)
$$\varphi \infty = \frac{kT}{3e} \ln \frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2}$$

ergibt.

4. Bei einwertigem Kation und zweiwertigem Anion (K_2CO_3, H_2SO_4)

$$z_1 = + 1$$
$$z_2 = - 2$$

gilt genau dieselbe Formel.

Zusammenfassend kann man die Resultate dieses Paragraphen schreiben

$$\varphi\infty = \frac{kT}{(z_1 - z_2)e} \ln \frac{\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2}, \tag{13}$$

wenn man, wie es auch fernerhin geschehen soll, die auf das Kation bezüglichen Größen mit dem Index 1, die auf das Anion bezüglichen mit 2 versieht.

Damit sind die praktisch wichtigen Fälle erschöpft. *Die Größe $\varphi\infty$ ist die gesuchte Potentialdifferenz*, wenn wir den Nullpunkt des Potentials, den die zweite Integrationskonstante normiert, in die Oberfläche der Flüssigkeit legen.

Die so bestimmte Potentialdifferenz hat folgende Bedeutung. Setzt man $\varphi\infty$ in (2) ein, so erhält man im Falle 1:

$$z_1 = +1$$
$$z_2 = -1$$
$$dW_1 = n_1 \sqrt{\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2}\, dv/V$$
$$dW_2 = n_2 \sqrt{\mathfrak{N}_1 \mathfrak{N}_2}\, dv/V,$$

also wegen $n_1 = n_2$:

$$dW_1 = dW_2.$$

Ebenso ergibt sich in den Fällen 2 bis 4:

$$dW_1 : dW_2 = n_1 : n_2.$$

Die Potentialdifferenz des Flüssigkeitsinnern gegen die Oberfläche stellt sich gerade so ein, daß im Innern die Wahrscheinlichkeiten, ein positives oder negatives Ion anzutreffen, sich verhalten, wie die Ionenzahlen.

Damit rechtfertigt sich der Ansatz der Elektrolyttheorie auch gegenüber diesem strengeren Verfahren. — Die Integration (5) läßt sich in allen vier Fällen ohne Schwierigkeiten zu Ende führen. Man erhält für φ gewisse hyperbolische Funktionen von x, die in erster Annäherung die bekannte, *exponentielle* Abklingung ergeben. Die Abklingungskonstante ist

$$\varkappa = \sqrt{\frac{8\pi \bar{n} e^2}{DkT}};$$

Dabei ist $\bar{n}$ der geometrische Mittelwert (8) bzw. (11) über die n_r.

§ 3. Die Größen $\mathfrak{N}_i$ waren dadurch definiert, daß die Wahrscheinlichkeit, in einem *in Strenge* unendlich kleinen Volumelemente dv das *Zentrum* eines Ions $i$ter Sorte, das n_i mal in dem Volumen V vorkommt, anzutreffen, gleich

$$dW_i = \frac{n_i}{V}\mathfrak{R}_i\,dv$$

sein sollte, solange in dv das zeitmittlere Potential Null herrscht. Wir kürzen diese „Antreff-Wahrscheinlichkeit“ A.T.-W. Teilt man das ganze Volumen V in Zellen der Größe Δv, deren es dann $Z = \frac{V}{\Delta v}$ gibt, so ist die A.T.-W. ΔW_i gleich dem Quotienten von K (= Zahl der möglichen Verteilungen aller n_i Partikel auf alle Z Zellen) in $K^{(i)}$ (= eine Partikel in Δv fest; $n_i - 1$ auf die übrigen Zellen verteilt).

Man wird die Verwandtschaft mit van der Waalsschen Problemen bemerken. Hier ist aber das Wesentliche, daß nicht die Ionen klein gegen die Zellen, sondern die *Zellen klein gegen die Ionen* sein sollen: d. h. jedes Ion bedeckt, wenn sein Mittelpunkt in einer Zelle festgehalten wird, *eine große Zahl benachbarter*. Damit ergeben sich drei Fälle:

1. Bei Anwesenheit von ungeladenen Molekülen nur *einer* Art ist die A.T.-W. vergleichsweise umso größer, je kleiner bei gleicher Gesamtzahl die Moleküle sind; denn das kleinere Molekül bedeckt, wenn es festgehalten wird, einen kleineren Teil des verfügbaren Raumes; der Verteilungsmöglichkeiten für die übrigen sind *mehr*.

2. Bei Anwesenheit mehrerer Sorten von Molekülen verschiedener Größe, von denen auf jede Sorte gleichviel entfallen, ist die A.T.-W. in Abwesenheit von Fernkräften für alle Teile *gleich;* denn wird ein Molekül der größeren Sorte festgehalten, sodaß ein größerer Teil des verfügbaren Raumes bedeckt wird, ist dafür ein kleineres von größerer Freizügigkeit überschüssig.

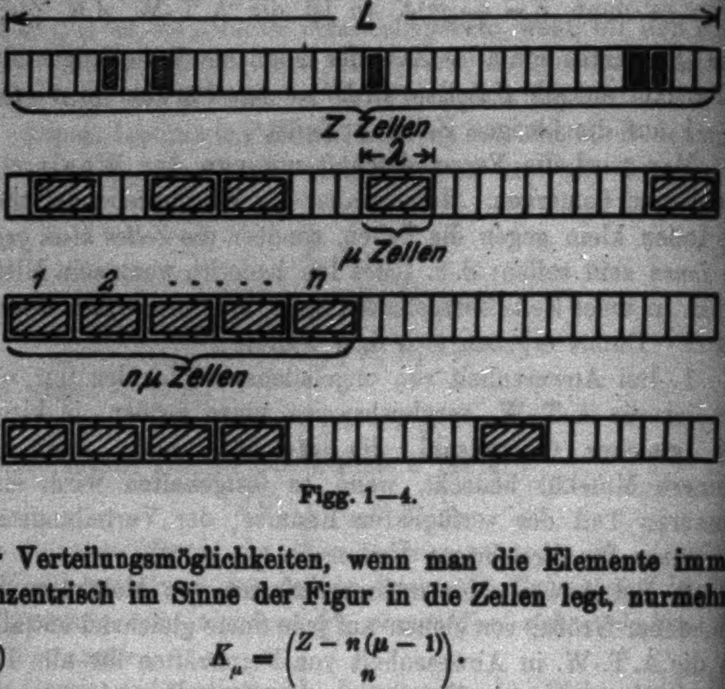
3. Wirken aber die Moleküle des zweiten Falles mit Fernkräften wie (hydratisierte) Ionen aufeinander, so ist die A.T.-W. wieder *individuell verschieden* — für *größere größer*, wie eine genauere Betrachtung lehren wird — denn die Fernkräfte verwischen bei Zusammenstößen gleichnamiger die Unterschiede des geometrischen Radius, während sie sie unter ungleichnamigen hervortreten lassen.

Man denke sich zunächst folgendes eindimensionale Modell:

1. Ein Streifen der Länge L sei in Z gleiche Zellen geteilt und es sollen n Elemente ($n < Z$) auf diese verteilt werden. Nimmt jedes Element nur *eine* Zelle ein (Fig. 1), so sind der Möglichkeiten bekanntlich

$$K = \binom{Z}{n} \cdot \tag{14}$$

Bedeckt aber jedes Element μ Zellen ($\mu = 3$ in Fig. 2), so sind



Figg. 1—4.

der Verteilungsmöglichkeiten, wenn man die Elemente immer konzentrisch im Sinne der Figur in die Zellen legt, nurmehr[1]

$$K_{\mu} = \binom{Z - n(\mu - 1)}{n}. \tag{15}$$

---

[1] Man lege, um die Formel (15) abzuleiten, alle Elemente wie in Fig. 3. (Erste Verteilung). Sie nehmen dann $n\mu$ Zellen ein. Man lasse nun das mit n bezeichnete über alle freien Zellen rücken, während die übrigen fest bleiben: $\binom{Z - n\mu}{1}$ Verteilungen. Dann rücke man das $n-1$te um eine Stelle: $\binom{Z - n\mu}{1}$, — um 2: $\binom{Z - n\mu - 1}{1}$, . . ., — um $Z - n\mu$: $\binom{1}{1}$, in Summa $\binom{Z - n\mu + 1}{2}$ Verteilungen für das $n$te. (Betreffs Formeln über Binomialkoeffizienten vgl. J. G. **Hagen**, Synopsis oder E. **Netto**, Kombinatorik.) Es finden sich weiter bei Bewegung des $n-2$ten, wenn man für die beiden vorangehenden die eben gewonnene Formel benutzt, bei Bewegung um 1 Zelle: $\binom{Z - n\mu + 1}{2}$,

Von der Gesamtzahl der Zellen ist also im Wesentlichen bloß die von den Elementen bei dichtester Packung (Fig. 3) bedeckte Anzahl ($= n\mu$; μ wird nachher groß gegen 1) abzuziehen. — Hält man aber ein Element in einer der Zellen fest (nicht gerade am Rande; vgl. Fig. 4), so versperrt es dem Zutritt der übrigen nicht μ, sondern 2μ Zellen („Wirkungssphäre“). Der Verteilungsmöglichkeiten für die übrigen $n-1$ sind also jetzt bloß

$$K_\mu^{(1)} = \binom{Z-(n-1)(\mu-1)-2\mu}{n-1}. \tag{16}$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit, bei regelloser Verteilung in einer hervorgehobenen Zelle ein Element konzentrisch anzutreffen, ist gleich dem Quotienten $K_\mu^{(1)} : K_\mu$. Dieser ist in Fakultäten geschrieben

$$\left\{\begin{aligned} \Delta W &= \frac{K_\mu^{(1)}}{K_\mu} \\ &= \frac{[Z-(n-1)(\mu-1)-2\mu]!}{(n-1)![Z-(n-1)(\mu-1)-2\mu-(n-1)]!} \\ &\qquad\qquad \frac{n![Z-n(\mu-1)-n]!}{[Z-n(\mu-1)]!}. \end{aligned}\right. \tag{17}$$

Wir lassen nun die Zellen unbegrenzt kleiner, d. h. die Zahl Z unbegrenzt größer werden. Dabei sollen aber die Elemente ihre Länge (λ) unverändert beibehalten ($\lambda < L$); es soll also die Zahl μ der von ihnen bedeckten Zellen wie

$$\mu = \frac{\lambda}{L} Z$$

wachsen. Wenden wir dann auf (17) die **Stirlingsche** Formel in der Gestalt $s! \cong s^s$ an und vernachlässigen wir unter dem Exponenten alle endlichen Größen neben Z, so findet sich

---

— um 2: $\binom{Z-n\mu}{2}$, — um 3: $\binom{Z-n\mu-1}{2}$, — um $Z-n\mu$: $\binom{2}{2}$, in Summa $\binom{Z-n\mu+2}{3}$ Anordnungen. So fortfahrend erhält man

$$1+\sum_{k=0}^{n-1}\binom{Z-n\mu+k}{1+k} = 1+\binom{Z-n\mu+(n-1)+1}{1+(n-1)} - \binom{Z-n\mu}{0}$$

[**Netto**, (13), S. 248]
$$= \binom{Z-n(\mu-1)}{n}$$

Kombinationen, w. z. b. w. Für $\mu = 1$ ergibt sich die alte Formel (14).

$$\Delta W = \frac{n}{Z} \cdot \frac{\left(1 - \frac{\lambda/L}{1 - n\lambda/L}\right)^n}{1 - \frac{n\lambda}{L} - \frac{\lambda}{L}}.$$

Erweitern wir endlich das zweite Glied des Binoms im Zähler mit n und lassen wir auch n zu einer großen, aber endlichen Zahl werden, so, daß

$$1 < n < Z$$

aber

$$\frac{\lambda}{L} n \leqq 1$$

bleibt und setzen wir $1/Z$ gleich einem Differentiale dl/L, so finden wir zum Schlusse angenähert

$$dW = \frac{n}{L} \mathsf{R}\left(\frac{n\lambda}{L}\right) dl, \tag{18}$$

wodurch die Transzendente

$$\mathsf{R}(x) = \frac{e^{-\frac{x}{1-x}}}{1-x} \tag{19}$$

definiert wird.

Für $0 \leqq x \leqq 1$ ist $1 \geqq \mathsf{R}(x) \geqq 0$. D. h.: nur wenn der von den Elementen selbst eingenommene Raum klein gegen L ist $\left(\frac{n\lambda}{L} < 1\right)$, darf man in der gewöhnlichen Weise

$$dW = \frac{n}{L} dl$$

setzen. Bei festgehaltenem n wird *für größere Elemente* (λ) *die Wahrscheinlichkeit, konzentrisch in einer Zelle angetroffen zu werden, kleiner.* Denkt man sich endlich λ so groß, daß $\lambda n = L$ wird, daß also die Elemente den Streifen gerade lückenlos bedecken, so wird a limine

$$dW = 0. \tag{20}$$

In der Tat ist es dann, da nur eine einzige Möglichkeit der Verteilung besteht, unendlich unwahrscheinlich, daß der Mittelpunkt eines Elementes gerade in einem willkürlich vorgeschriebenen, infinitesimalen Intervalle liegt.

2. Bei Anwesenheit von $n_1, n_2, \ldots, n_s$ Elementen, die bzw. $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_s$ Zellen bedecken, setzen wir anstelle von K_μ, indem wir die Vertauschungen ungleicher mitzählen,

$$K_{\mu_1 \ldots \mu_s} = \binom{Z - \Sigma n_j(\mu_j - 1)}{\Sigma n_j} \frac{(\Sigma n_j)!}{n_1!\, n_2! \ldots n_i! \ldots n_s!}$$

und an Stelle von $K_\mu^{(1)}$, wenn ein Element der *i*ten Sorte hervorgehoben wird,

$$K^{(1)}_{\mu_1 \ldots \mu_s} = \binom{Z - \Sigma n_j(\mu_j - 1) + (\mu_i - 1) - \mu_i^*}{\Sigma n_j - 1} \frac{(\Sigma n_j - 1)!}{n_1!\, n_2! \ldots (n_i - 1)! \ldots n_s!}.$$

Die Wirkungssphäre λ_i^* $\left(\text{d. h. } \mu_i^* = \frac{\lambda_i^*}{L} Z\right)$ ist jetzt, da das Element *i*ter Art gegen n_j andere jeweils die Wirkungssphäre $\lambda_i + \lambda_j$ äußert

$$\lambda_i^* = \frac{\Sigma n_j(\lambda_i + \lambda_j)}{\Sigma n_j}. \tag{21}$$

Damit wird die Wahrscheinlichkeit, ein Element *i*ter Art in einem hervorgehobenen Intervalle dl anzutreffen

$$d W_i = \frac{K^{(1)}_{\mu_1 \ldots \mu_s}}{K_{\mu_1 \ldots \mu_s}} = \frac{n_i}{L} \frac{e^{-\frac{(\lambda_i^* - \lambda_i)\Sigma n_j / L}{1 - \Sigma n_j \lambda_j / L}}}{1 - \Sigma n_j \lambda_j / L} dl \tag{22}$$

oder, wenn man λ_i^* aus (21) einsetzt,

$$d W_i = \frac{n_i}{L} \mathsf{R}\left(\frac{\Sigma n_j \lambda_j}{L}\right) d l, \tag{23}$$

d. h.: *Die Antreff-Wahrscheinlichkeit im Gemische* (ohne Fernkräfte) *ist nicht mehr von der Ausdehnung des einzelnen Elementes abhängig.*[1])

3. Waltet zwischen den Elementen aber ein Mechanismus derart, daß, wenigstens für gewisse *i*, bei Annäherung *gleicher* der kleinste Abstand *universell* ist, während unter ungleichen die natürlichen Radienunterschiede bestehen bleiben, so muß die individuelle Abhängigkeit wieder hervortreten. Einen solchen Mechanismus bilden im Elektrolyten die interionischen Fernkräfte.

Sind unter den Elementen solche, die Fernkräfte wie Ladungen aufeinander ausüben („Ionen"), so ist die strenge Berechnung der realisierbaren Verteilungen unmöglich. Wenn aber die neutralen Elemente („das Lösungsmittel") die Fernwirkung stark *abschirmen*, so werden wir für die K, $K^{(i)}$ die alten Ausdrücke als Annäherungen beibehalten dürfen. Denn die strenge Berechnung würde bloß jede Komplexion mit einem, von ihrer Energie abhängigen, *Gewichte* multiplizieren. Diese Energien überschreiten einen gewissen Mittelwert, der sich bei der Quotientenbildung $K^{(i)} : K$ heraushebt, nur, wenn Elemente einer Sorte sich häufen. Solche Fälle sind aber schon statistisch unwahrscheinlich; wir vernachlässigen die Korrektion, indem wir genügende *Abschirmung der Fernkräfte durch das Lösungsmittel voraussetzen.*

---

[1]) Die Elemente seien die Moleküle eines eindimensionalen Gases. Um anschaulich einzusehen, daß *Massenunterschiede* nicht in dW eingehen, denke man das Intervall dl zwischen zwei entfernten Wänden vom Abstande l und ein Molekül zwischen ihnen pendelnd. Je leichter es ist, desto schneller durchfliegt es dl bei jedem Durchgange, desto mehr Durchgänge macht es aber auch pro Zeiteinheit. Die Zeit, die es in dl verweilt, ist immer der Bruchteil dl/l der Beobachtungsdauer.

Erst wenn ein Ion hervorgehoben wird, treten die Fernkräfte mitbestimmend auf, indem sie die Annäherung eines gleichnamigen erschweren, die eines ungleichnamigen befördern. Im Elektrolyten werden bei geeigneter Temperatur die hohen, interionischen Kräfte die Berührung gleichnamiger Ionen im allgemeinen garnicht zulassen: Der kleinste Annäherungsabstand *gleichnamiger* wird bloß Funktion $2\,\bar{\lambda}_{(i)} = 2\,\lambda(|z_i|)$ der Ladung sein, *nicht des geometrischen Radius.* Im Gegensatz dazu bleiben bei Annäherung *ungleichnamiger* Ionen die *Unterschiede des geometrischen Radius erhalten*, die Radien werden nur etwas verkleinert erscheinen. Wir wollen, um die Formeln, die nur ein schematisches Bild geben können, nicht durch Indizes zu belasten, von dem letzteren Unterschiede absehen und einfach ansetzen

$$(24)\quad \left\{ \begin{aligned} \lambda_i^* &= \frac{n_1(\lambda_i + \lambda_1) + n_2(\lambda_i + \lambda_2) + \cdots + n_i \cdot 2\,\bar{\lambda}_{(i)} + \cdots + n_s(\lambda_i + \lambda_s)}{n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots + n_s} \\ &= \frac{\sum n_j(\lambda_i + \lambda_j)}{\sum n_j} - \frac{n_i(2\,\lambda_i - 2\,\bar{\lambda}_{(i)})}{\sum n_j}\,. \end{aligned} \right.$$

Ob man damit zum Ziele kommt, ist natürlich eine Temperaturfrage; da es ohne weiteres gelingt, wollen wir diffizile Rechnungen unterdrücken und auch die Wertigkeitsfrage bloß qualitativ lösen. Führen wir (24) in (22) ein, so ergibt sich endlich

$$(25)\quad \left\{ \begin{aligned} d W_i &= \frac{n_i}{L}\,\mathfrak{R}_i\,dl\,, \\ \mathfrak{R}_i &= \mathsf{R}\left(\frac{\sum n_j \lambda_j}{L}\right) e^{-\frac{n_i(2\,\bar{\lambda}_{(i)} - 2\,\lambda_i)/L}{1 - \sum n_j \lambda_j / L}}\,. \end{aligned} \right.$$

Die Größe $\mathfrak{R}_i$ ist, wie man aus dem Vergleiche mit (1) erkennt, für eine Dimension die gesuchte Konstante, die durch die Formel (13) die Potentialdifferenz bestimmt.

§ 4. Wir wollen vor dem Übergange zu drei Dimensionen einen Augenblick die Formel (13) hierauf anwenden. Für $z_1 = 1$, $z_2 = -1$, $n_1 = n_2 = n$ ergibt sich

$$\varphi_\infty = \frac{k\,T}{2e}\,n\,\frac{(2\lambda_1 - 2\lambda_2)/L}{1 - \Sigma n_j \lambda_j / L}\,.$$

Es ist bemerkenswert, daß sich dabei der Einfluß des „Lösungsmittels“ bloß auf das zugehörige $n\lambda$ im Nenner beschränkt und daß man ohne explizite Einführung einer Dielektrizitätskonstanten auskommt, während wir doch von dem unmittelbaren Zusammenhange mit der Hydratation ausgegangen sind. Um das zu verstehen, bemerke man, daß die Hydratationswärme H_i eines Ions *i selbst* von den Konstanten des Wassers — Dichte, Radius und *Moment* der Molekel — in gewissem Sinne fast unabhängig ist. In der erwähnten Betrachtung von Born wird dafür die Formel

$$H_i = \frac{z_i^2 e^2}{2 r_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

erg pro Ion (r_i Ionenradius, ε Dielektrizitätskonstante des Wassers) abgeleitet. Der ganze Einfluß des Wassers steckt in $1/\varepsilon$. Diese Größe ist klein neben 1, weil ε den bekannten, großen Wert hat, d. h., weil die elektrische Energie des Ions in der Lösung klein gegen die in Luft ist. *Eben diese Voraussetzung haben wir aber gemacht,* als wir, um die K, $K^{(l)}$ anwenden zu können, die *Abschirmung der Fernwirkung durch das Lösungsmittel einführten.* Die Unabhängigkeit der Oberflächenladung von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ist also an die Ungleichung $\varepsilon \gg 1$ gebunden. Übrigens schließt auch die Anwendung der verkürzten Langevinschen Formel diese Voraussetzung ein.

Um auf drei Dimensionen zu kommen, konstruieren wir zunächst ein Modell in Gestalt gleichgroßer Würfel der Kantenlänge a (ohne Fernkräfte), die sich in der Anzahl n in einem Raume V nur flächenparallel, aber sonst beliebig, sollen anordnen können (Fig. 5). Wir legen senkrecht durch zwei, ihnen gleichfalls flächenparallele Ebenen E, E' vom infinitesimalen Abstande $d\,l$ ein Parallelepiped von der Länge L und dem quadratischen Querschnitte a^2. Die Zahl der Würfelzentren, die in dessen Volumen a^2L fallen, dürfen wir, weil es endlich ist, gleich $n\frac{a^2L}{V}$ setzen. *Diese* Würfel haben alle Eigenschaften der Elemente des eindimensionalen Modelles: sie können bei Bewegung innerhalb des Parallelepipedes ihre Reihenfolge nicht wechseln, aber jeden Ort darin einnehmen, solange nicht an derselben Stelle mehr als ein Würfel von außen hineintaucht

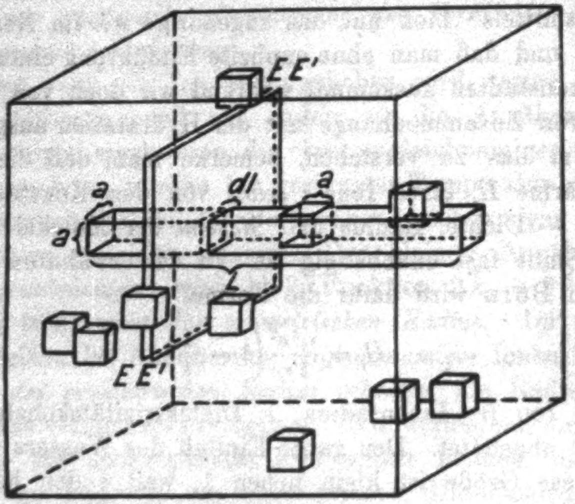


Fig. 5.

— was von höherer Ordnung unwahrscheinlich ist. Wenn wir also in der eindimensionalen Formel (18)

$$n \text{ durch } n\frac{a^2L}{V}$$

und

$$\lambda \text{ durch } a$$

ersetzen, erhalten wir die Wahrscheinlichkeit, in dem von den beiden Ebenen und dem Parallelepipede begrenzten, infinitesimalen Volumen $a^2dl = dv$ ein Würfelzentrum anzutreffen:

$$dW = \frac{n}{V}\,\mathsf{R}\left(\frac{a^3n}{V}\right)dv. \tag{26}$$

Diese Formel muß offenbar für alle Volumelemente gelten. — Aus demselben Grunde wie in (20) verschwindet dW a limine für $\frac{a^3n}{V} = 1$, d. i. lückenlose Packung der Würfel.

Für Kugeln statt der Würfel wird sich der Funktionscharakter R nicht ändern, sondern nur für a^3 ein anderes Volumen eintreten. Da die a limine-Bedingung gewahrt bleiben muß, schließen wir, daß es nur das Volumen $4\sqrt{2}r^3$ sein kann, das eine Kugel vom Radius r bei dichtester Packung unter vielen einnimmt und setzen

$$dW = \frac{n}{V}\,\mathsf{R}\left(\frac{4\sqrt{2}\,r^3 n}{V}\right) dv\,. \tag{27}$$

Es bleibt zum Schlusse die Aufgabe, die Formel (25) auf drei Dimensionen zu übertragen. Ein Übergang wie von (18) auf (26) ist hier nicht möglich, auch ist die Ableitung der Formeln zu skizzenhaft, als daß man strenge Schlüsse darauf gründen könnte. Die primitivste Überwertung von (25) im Hinblick auf (27) wäre wohl

$$\mathfrak{R}_i = \mathsf{R}\left(\frac{4\sqrt{2}\,\Sigma n_j r_j^3}{V}\right) e^{-\frac{4\sqrt{2}\,n_i((2\bar{r}_{(i)})^3 - (2\,r_i)^3)/V}{1 - 4\sqrt{2}\,\Sigma n_j\, r_j^3/V}}\,. \tag{28}$$

Tatsächlich kommt man mit dieser Formel im einfachsten Falle zum Ziele. Die Anwendung von (13) liefert für $z_1 = -z_2 = z$, $n_1 = n_2 = n$, da $\bar{r}_{(i)}$ nur von $|z|$ abhängt

$$\varphi_\infty = 32\sqrt{2}\,\frac{k\,T}{2\,\varkappa\,e}\,\frac{n}{V}\,\frac{r_1^3 - r_2^3}{1 - 4\sqrt{2}\,\Sigma n_j r_j^3/V} \tag{29}$$

oder, wenn wir in Molen ν_i des Elektrolyten pro Liter Lösung rechnen:

$$\frac{n_i}{V} = \nu_i\,\frac{N}{1000}$$

(N **Loschmidtsche** Zahl), absolute Werte einführen ($k = 1{,}37\cdot 10^{-16}$ erg/grad, $T = 291°$, $N = 6{,}06\cdot 10^{23}$, $e = 4{,}77\cdot 10^{-10}$ st. CGS.) und φ_∞, wofür wir φ schreiben wollen, in Millivolt (M.-V.) ausdrücken

$$\varphi = \frac{0{,}688}{2\,\varkappa}\,\nu\,\frac{(r_1\cdot 10^8)^3 - (r_2\cdot 10^8)^3}{1 - 5{,}66\,\Sigma n_j\, r_j^3/V}\;M.\text{-}V. \tag{30}$$

Es sei daran erinnert, daß sich Index 1 auf das Kation, 2 auf das Anion bezieht. — Gehen wir an Hand dieser Formel vorerst qualitativ die fünf Punkte der Einleitung durch, so finden wir:

1. Proportionalität mit der Konzentration (ν),
2. die richtige Größenordnung (vgl. d. Folgende),

3. die Säuren an der oberen Grenze; sie haben das kleinstmögliche Kation (r_1), daher hat die Differenz $|r_1{}^3 - r_2{}^3|$ den größtmöglichen Wert;

5. Aus demselben Grunde ($r_1 < r_2$) das Vorzeichen ihrer Aufladung stets negativ: ist $\varphi = \varphi(\infty) < 0$, $\varphi(0) = 0$, so ist $\varrho(0) = -\frac{1}{4\pi}\varphi''(0) < 0$, da notwendig $\varphi'(0) = 4\pi\int\limits_0^\infty \varrho\, dx < 0$.

Es sei auf den grundsätzlichen Unterschied gegenüber den *Diffusions*potentialen hingewiesen. Dort hat man Abhängigkeit vom *Logarithmus* der Konzentration und der Ionen*beweglichkeit*[1], die bekanntlich dem Ionenvolumen gegenläufig ist.

Unerfüllt bleibt nur der vierte Punkt, denn in (30) treten die Radien von Kation und Anion gleichberechtigt in Konkurrenz; wir wollen darüber auf Grund quantitativen Vergleiches entscheiden.

Die Summe im Nenner ist, durch das spezifische Gewicht s der Lösung [nach Heydweiller[2]], die Ionenradien r_i [nach Landé, aus der Gittertheorie[3]]

Tabelle 1.

$r_i \cdot 10^8$ cm

Na+	K+	Rb+	Cs+
1,1	1,45	1,65	1,6
F⁻	Cl⁻	Br⁻	J⁻
1,2	1,65	1,8	2,05,

den Radius r_0 der Wassermolekel und die Atom- und Molekulargewichte M_i und M_0 der Ionen und des Wassers ausgedrückt

$$\frac{\Sigma n_j r_j{}^3}{V} = \frac{N r_0{}^3}{M_0}\left(s - \frac{\Sigma' M_i \nu_i}{1000}\right) + N\frac{\Sigma \nu_i r_i{}^3}{1000}.$$

Um numerischen Anschluß an die Beobachtungen zu bekommen, müssen wir $r_0 = 1{,}67$ Å setzen; das liegt durchaus in den auch sonst gefundenen Grenzen.[4]) — Die Summe ist von geringfügiger Schwankung:

---

[1] Vgl. P. Debye, Phys. Ztsch. 18. S. 144. 1917.

[2] Vgl. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tab., 5. Aufl. Bd. I. S. 424/25. 1923.

[3] Ztschr. f. Phys. 1. 191. 1920.

[4] Wie mir Hr. Dr. Hund mitteilt, liegen die zuverlässigsten Werte, die für diesen Zweck in Betracht kommen, zwischen 1,6 und 1,7 Å.

Tabelle 2.

$$\frac{\Sigma n_i r_j^3}{V} \cdot 10^4$$

	J^-		Br^-		Cl^-		F^-		
	$\nu = 1$	$\nu = 2$	$\nu = 1$	$\nu = 2$	$\nu = 1$	$\nu = 2$	$\nu = 1$	$\nu = 2$	Mittelwert
H^+	1582	1570	1576	1576	1576	1582	—	—	1577
K^+	1606	1570	1576	1576	1582	1582	1595	—	1584,

wir benutzen ihren Mittelwert. Mit diesen Daten berechnen wir z. B. für die vier Kaliumhalogenide, deren Durchmessung durch **Frumkin** besonders ausführlich und wegen des Minimums an Diffusionspotential in den Zwischengefäßen der Versuchsanordnung (die mit KCl oder KJ gefüllt werden) besonders zuverlässig ist, folgende Potentialwerte:

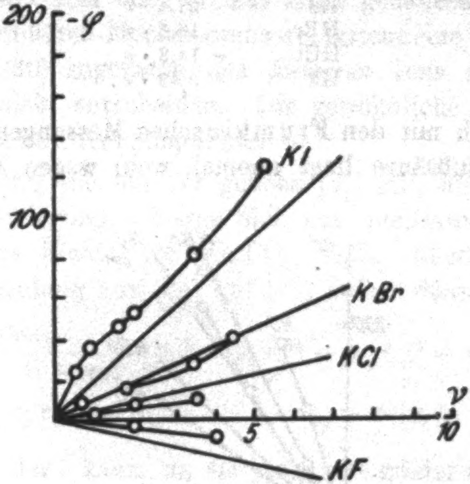


Fig. 6.

Tabelle 3.

φ in M.-V.

KJ	$- 18{,}3 \cdot \nu$
KBr	$- 9{,}2 \cdot \nu$
KCl	$- 4{,}7 \cdot \nu$
KF	$+ 4{,}4 \cdot \nu$

Die Konkurrenz von Anion und Kation verlangt also *Umkehr des Vorzeichens* zwischen KCl und KF, weil das F^--Ion *kleiner*, das Cl^--Ion *größer* als das K^+-Ion ist (vgl. Tab. 1). In Fig. 6 sind die Geraden der Tab. 3 neben den **Frumkin**schen Messungen eingetragen; *negative Werte nach oben.* Wie man sieht, wird die Vorzeichenumkehr an der richtigen Stelle glatt verifiziert. Daneben erweisen sich die gittertheoretischen Ionenradien in ihren Verhältnissen als bemerkenswert zuverlässig.

Bei den Säuren darf die Vorzeichenumkehr nicht eintreten und ihre Aufladungen müssen viel größer sein. Nehmen wir den Radius des H^+-Ions als verschwindend klein neben dem der Halogene an, so erhalten wir

Tabelle 4.

	φ in M.-V.
HJ	$- 27{,}4 \cdot \nu$
HBr	$- 18{,}6 \cdot \nu$
HCl	$- 14{,}3 \cdot \nu$
HF	$- 5{,}49 \cdot \nu$.

Der Vergleich mit den Frumkinschen Messungen ist in Fig. 7 gezogen. Flußsäure liegt anomal, wohl wegen Meßschwierigkeiten, noch über HJ und wurde fortgelassen; die berechneten Werte sind etwa um die Hälfte zu klein, doch bemerke man, daß wir keine neue Konstante eingeführt haben, und daß die Ionenradien im Kubus eingehen. Die Abwendung der Kurven von der Abszisse ist sehr deutlich.

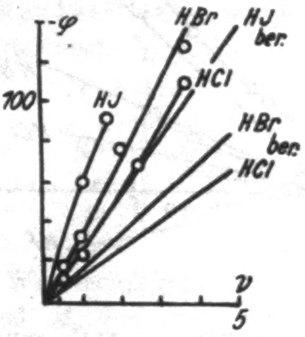


Fig. 7.

Diese Argumente sprechen also für eine prinzipielle *Gleichberechtigung* von Kation und Anion im Sinne der Formel (30) *entgegen* der selektiven Fassung des Punktes 4. Die vorwiegend negative Aufladung der Oberfläche erklärt sich einfach dadurch, daß aus Gründen des periodischen Systems das Anion gewöhnlich das größere ist; unter den 16 Salzen, die sich aus den Elementen der Tab. 1 kombinieren lassen, ist außer bei KF nur noch bei RbF und CsF positive Aufladung zu erwarten. (Nicht durchgemessen.)

Wenn man aber das *Anion* festhält und es mit verschiedenen *Kationen* kombiniert, sind die gemessenen Unterschiede unverkennbar viel kleiner, als (30) nach Tab. 1 verlangt; insofern ist also unsere Formel unzulänglich. Ob Anomalien oder Meßfehler (Diffusionspotentiale, Strömungsströme, Einfluß des Glases) vorliegen, ob unsere Grundannahmen (vollständige Dissoziation) falsch sind oder ob aus einer genaueren Verfolgung des Wirkungssphären-Mechanismus wenigstens eine Unsymmetrie der Formel (30) zugunsten des *kleineren* Ions ableitbar ist, können wir nicht entscheiden. Die gewöhnliche Adsorptionstheorie gibt keine Anhaltspunkte. —

Formel (30), die nur für gleiche $|z_i|$ gilt, und die dahinführenden Überlegungen lassen sich nur qualitativ einfach auf *gemischt*wertige Elektrolyte (Na_2CO_3, $CaCl_2$) übertragen. Die formale Anwendung von (13) auf (28) liefert dann

$$\varphi = \frac{\text{Const.}}{|z_1| + |z_2|} \cdot \left[(n_1 r_1^3 - n_2 r_2^3) - (n_1 \bar{r}_{(1)}^3 - n_2 \bar{r}_{(2)}^3) \right]$$

$$n_1 z_1 = n_2 z_2 \qquad \bar{r}_{(i)} = \bar{r}(|z_i|).$$

Die Differenz der $\bar{r}$ kann, da sie jedenfalls größer als die r sind und mit $|z|$ erheblich wachsen, die aus den geometrischen Radien folgende Aufladung aufheben und umkehren. Tatsächlich erfolgt starke *Abnahme* der negativen Aufladung mit wachsender Wertigkeit des *Anions* ($|z_2| > |z_1|$) bei ungefähr gleichbleibender Ionengröße[1]), bis zur Vorzeichenumkehr: Na_2CO_3, Na_2SO_4 u. a. laden *positiv* trotz unzweifelhaft größerem Anion. Bei wachsender Wertigkeit des *Kations* sollte umgekehrt die negative Aufladung *zunehmen*, doch beschränkt sich dieser Effekt im vorliegenden Materiale auf Zn^{++} und Cd^{++}, während sich die zweiwertigen Erdalkalien wie zwei einwertige Alkalien verhalten — ohne Zweifel im Zusammenhange mit der oben genannten Anomalie.

---

1) A. **Frumkin**, a. a. O., S. 45.

Zusammenfassung.

Das Gleichgewicht anorganischer Ionen in Flüssigkeitsoberflächen wird statistisch untersucht und unter Annahme vollständiger Dissoziation für das *Oberflächenpotential* eine Formel abgeleitet, die seine Größe, Vorzeichen und Konzentrationsabhängigkeit, sowie das verschiedene Verhalten von Säuren und Salzen richtig wiedergibt und im wesentlichen auf die *Differenz der Ionenvolumina* zurückführt. —

Der Verfasser dankt Hrn. Prof. **Born**, der auch diese Arbeit angeregt hat, für sein Interesse und seine wohlwollende Unterstützung und Hrn. Prof. **Coehn** für wesentliche Mitteilungen auch hier sehr herzlich!

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 30. März 1925.)

4. *Die wasserstoffähnlichen Spektren vom Standpunkte der Polarisierbarkeit des Atomrumpfes;*

von E. Schrödinger.

Bekanntlich hat man unter den durch die optischen Serienterme bezeichneten Energiestufen des Atoms zwei in der Regel scharf getrennte Gruppen zu unterscheiden. Die erste Gruppe bilden die *wasserstoffähnlichen* Terme, welche einem Zustand des Atoms entsprechen, bei dem eines der Elektronen, das sogenannte „Leuchtelektron“, auf seiner ganzen Bahn in merklich größerer Entfernung vom Kern bleibt als die übrigen $n-1$ Elektronen, so daß seine Bahn in erster grober Näherung eine Keplerellipse im Felde der Zentralladung $Z-n+1$ ist ($Z=$ Kernladungszahl), in zweiter Näherung — wegen der Abweichung des Feldes von const/r^2 — eine *perihelgedrehte* Keplerellipse. Die zweite Gruppe bilden die *wasserstoffunähnlichen* sogen. Tauchbahnterme; ihnen entsprechen Atomzustände, bei denen auch das Leuchtelektron auf Teilen seiner Bahn tief ins Innere des Atomrumpfes eindringt; die „Ersatzladung“ — soweit man davon überhaupt noch sprechen kann — steigt periodisch auf ein hohes Vielfaches ihres Außenwertes an und die Bahn wird zu einer Stern- oder Schleifenbahn, welche auch nicht mehr angenähert als perihelgedrehte Keplerellipse beschrieben werden kann.

Während diesen Bahnen zweiter Art, seitdem sie ihrem Charakter nach erkannt und für das Verständnis der Spektren[1]) im Zusammenhang mit Bohrs Theorie des periodischen Systems[2]) zu besonderer Bedeutung gelangt waren, ein erheblicher Aufwand an Rechenarbeit gewidmet worden ist[3]), der wertvolle Ergebnisse hinsichtlich der Bahndimensionen[1]) und hinsichtlich der Beziehungen zwischen analogen Spektren (im Sinne des Sommerfeld-Kosselschen Verschiebungssatzes) geliefert hat, ist das scheinbar einfachere Problem der Bahnen erster Art bisher weniger eingehend studiert worden.[2]) Als die bedeutendste Errungenschaft auf diesem Gebiet muß bezeichnet werden, daß es A. Sommerfeld schon vor längerer Zeit gelungen war[3]), durch formale Entwicklung des gestörten Atomkraftfeldes nach Potenzen des reziproken Radius die praktisch erfolgreichen Rydbergschen und Ritzschen Serienformeln als die konsequente zweite bzw. dritte Näherung eines Approximationsverfahrens zu erweisen, von dem die einfache Balmerformel die erste Näherung bildet. Allerdings scheint im ersten Augenblick dieses Verfahren dem wohlbekannten Einwand zu begegnen, daß wir, sobald wir ein Newtonsches Potentialfeld außerhalb der wirklichen Massen als ein kugelsymmetrisches approximieren, wir in demselben Augenblick, d. h. in derselben Näherung gezwungen sind, es durch const/r^2 zu approximieren, so daß die Hinzufügung höherer Potenzen von $1/r$ keinen unmittelbaren Sinn hat. Der Schwierigkeit dürfte sich kaum dadurch begegnen lassen, daß man sich denkt, die Entwicklung nach $1/r$ solle nur für die Bahnebene des Elektrons gelten, in Wahrheit könne das Feld niedrigere, z. B. nur axiale Symmetrie haben. Allerdings neigen wir dazu[4]), die *Multiplettaufspaltung* durch

---

[1]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. IV. Aufl. 7. Kap.

[2]) N. Bohr, Ann. d. Phys. (4) 71. S. 228. 1923.

[3]) E. Fues, Zeitschr. f. Phys. 11. S. 364. 1922; 12. S. 1. 1922; 13. S. 211. 1923; Ann. d. Phys. (4) 76. S. 299. 1925; Th van Urk, Zeitschr.

---

f. Phys. **13.** S. 268. 1923; G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **19.** S. 53. 1923; R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **21.** S. 625. 1923; **22.** S. 409. 1924; Proc. Royal. Soc. A **106.** S. 552. 1924. Die beiden letztgenannten schönen Arbeiten von Hartree behandeln auch sehr ausführlich die Bahnen erster Art und haben nahe Berührungspunkte mit der vorliegenden Note. Leider sind mir diese zwei Arbeiten erst nach Niederschrift der meinigen zu Gesicht gekommen. Ich glaubte jedoch die übereinstimmenden Teile gleichwohl nicht ausmerzen zu sollen, da erstens unsere Ansichten doch in manchen Punkten auseinandergehen und da zweitens die mir wichtige Auffassung der *gestörten Serien* sich nicht gut außer allem Zusammenhang mit den ungestörten Serien darstellen ließ.

1) H. A. Kramers, Die Naturwissenschaften **11.** S. 550. 1923; ferner Hartree, a. a. O.

2) Vgl. jedoch die vorvorige Anmerkung.

3) A. Sommerfeld, Ber. d. München. Akad. 1915. S. 425 u. 459; Atombau und Spektrallinien. IV. Aufl. S. 830.

4) A. Sommerfeld u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **11.** S. 131. 1922.

verschiedene *Orientierung* der Bahnebene des Leuchtelektrons in einem Feld von (höchstens) axialer Symmetrie zu deuten; aber diese Aufspaltungen sind auch bei den Außenbahntermen, oder vielmehr gerade bei diesen im allgemeinen sehr klein gegen die Trennung homologer Serienterme (z. B. des $4d$-Terms und des $4f$-Terms in demselben Spektrum); es dürfte daher nicht möglich sein, sich die Abweichung des mittleren Atomkraftfeldes von der Kugelsymmetrie *so* zu denken, daß sich daraus die relativ bedeutende Serienaufspaltung und zugleich — durch wechselnde Orientierung — die relativ geringfügige Multiplettaufspaltung erklärt.

Will man also das Licht nicht verlöschen sehen, das durch Sommerfelds Rechnung auf die Struktur der Ritzschen Termformel gefallen war, so wird man zwangläufig zu der schon verschiedentlich ins Auge gefaßten Vorstellung geführt, daß für das Leuchtelektron eben *nicht* das *mittlere* Atomkraftfeld maßgebend sei, und zwar offenbar deshalb nicht, weil die Konfiguration des Rumpfes dem Radiusvektor des Leuchtelektrons in gewisser Weise *synchron folge*. Besäße z. B. der Rumpf, für sich allein betrachtet, ein gewisses mittleres[1]) elektrisches Dipolmoment und würde dieses beständig dem Leuchtelektron zuwenden, so gäbe das ein Glied mit $1/r^3$ in der Anziehungskraft. Besäße er ein mittleres Quadrupolmoment (dargestellt durch ein Tensorellipsoid) und wendete stets eine bestimmte Achse des Quadrupoltensors dem Leuchtelektron zu, so gäbe das ein Kraftglied mit $1/r^4$ usw. Daneben muß man aber auch noch an eine etwas andere Art von „Mitgehen“ des Rumpfes denken. Es erscheint plausibel, daß die ungeheuren Felder, welche das Leuchtelektron im Gebiete des Rumpfes erzeugt (Größenordnung 10^8 Volt/cm), Bahnstörungen der Rumpfelektronen im Sinne einer dielektrischen Polarisation des Rumpfes hervorbringen, d. h. Bahnstörungen, deren Rückwirkung auf das Leuchtelektron im Mittel ersetzbar ist durch das Feld eines im Kern sitzenden gegen das Leuchtelektron gerichteten Dipols, dessen Stärke der vom Leuchtelektron am Rumpforte erzeugten Feldstärke proportional ist.

---

[1]) Hier ist zu bedenken, daß in den betrachteten Fällen die Rumpfelektronen relativ *hohe* Umlaufsfrequenzen haben gegen die des L.-E., so daß es nicht sinnlos ist, von einer *mittleren* Rumpfkonfiguration zu sprechen, die relativ langsam ihre Orientierung im Raume ändert.

Da letztere mit $1/r^2$, die Dipolkraft mit $1/r^3$ geht, resultiert eine Anziehungskraft proportional mit $1/r^5$.

Der Gedanke, die Rumpfwirkung in dieser Weise zu berücksichtigen, ist, wie gesagt, schon verschiedentlich geäußert worden.1) Quantitativ verwendet wurde er kürzlich von M. Born und W. Heisenberg2), welche die Polarisierbarkeit edelgasartiger Rümpfe aus den Spektren der Alkalimetalle (und den analogen Funkenspektren) entnahmen und das Ergebnis, ergänzt und erweitert durch die Betrachtung der Refraktionskonstanten der Edelgase selbst und der festen Alkalihalogenide, mit gutem Erfolg benützten zur Berechnung der durch die Polarisierbarkeit der Ionen modifizierten Gitterenergien jener Halogenide sowie der Kernabstände, Trägheitsmomente, elektrischen Momente und Eigenfrequenzen der Alkalihaloidmolekeln im Gaszustande.

Zur Berechnung der Polarisierbarkeit aus dem Spektrum haben Born und Heisenberg folgenden einfachen Weg angegeben. Das Leuchtelektron mit der Ladung e im Abstand r vom Kern erzeugt ein Feld e/r^2, das im Rumpfbereich näherungsweise als konstant angesehen wird. Dieses Feld erzeugt „im Rumpf" einen Dipol vom Moment $\alpha e/r^2$, wo α die *Polarisierbarkeit* des Rumpfes (im folgenden mit P. abgekürzt). Dieser Dipol wieder erzeugt am Orte des Leuchtelektrons ein *Zusatzfeld* $-2\alpha e/r^5$, dem eine potentielle Energie $-\alpha e^2/2r^4$ entspricht. Nach einem bekannten Satze der Störungstheorie in Verbindung mit Ehrenfests Adiabatensatz hat man nur bloß dieses Zusatzpotential über die *ungestörte* Bahn zu mitteln, um die quantentheoretische Zusatzenergie zu erhalten. Die Mittelbildung über eine Keplerbahn von den Quantenzahlen n (Hauptquantenzahl) und k (Impulsquantenzahl) im Feld eines Kernes Ze ergibt als Zusatzenergie

$$\Delta W = -\frac{Rhc}{a_1^3}\,\frac{3n^2-k^2}{2n^5k^5}\,Z^4\alpha, \tag{1}$$

wo R die Rydbergsche Konstante in cm^{-1}, c die Lichtgeschwindigkeit, a_1 der Radius der innersten Wasserstoffbahn ($0{,}532\cdot 10^{-8}$ cm). Die zusätzliche Anziehung durch den induzierten Dipol bewirkt natürlich stets eine *Verfestigung* der

---

1) Vgl. z. B. N. Bohr, Ann. d. Phys. (4) **71.** S. 262ff. 1923.

2) M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **23.** S. 388. 1924. Vgl. auch S. 43, Anm. 3 der vorliegenden Note.

Bindung, also algebraische Verkleinerung der Energie, also eine Vergrößerung des Terms gegenüber dem Wasserstoffterm; wir erhalten den Termzuwachs in cm^{-1}, indem wir ΔW durch $-hc$ dividieren. Für die Ziffernrechnungen ist es bequem, im Falle $Z > 1$ (Funkenspektren) stets die *reduzierten*, d.h. durch Z^2 dividierten Terme bzw. Termzuwächse zu betrachten, welch letztere wir $\Delta\nu$ nennen werden. Es ist demnach

$$\Delta\nu = \frac{R}{a_1^3}\,\frac{3n^2-k^2}{2n^5k^5}\,Z^2\alpha. \tag{2}$$

Aus jeder einzelnen Termabweichung läßt sich also derjenige Wert der P. α des Rumpfes, der zur Erklärung dieser Abweichung erforderlich ist, folgendermaßen berechnen

$$\alpha = \frac{a_1^3}{R}\,\frac{2n^5k^5}{3n^2-k^2}\,\frac{1}{Z^2}\,\Delta\nu. \tag{3}$$

(Man beachte, daß hier $\Delta\nu$ der schon reduzierte Termzuwachs ist, welcher also nach (3) *nochmals* durch Z^2 zu dividieren ist, entsprechend dem Auftreten von Z^4 in (1).)

Born und Heisenberg, a. a. O., gehen etwas anders vor, sie gießen (2) um in die Form einer Ritzschen Formel

$$\nu = \frac{R}{n^2}, \qquad \nu + \Delta\nu = \frac{R}{\left(n + \delta_1 + \dfrac{\delta_2}{n^2}\right)^2} \tag{4}$$

und berechnen α durch Vergleich der aus (2) folgenden Werte von δ_1 und δ_2 mit den von den Spektroskopikern zur Darstellung der empirischen Termfolgen berechneten. Für den dort verfolgten Zweck, eindeutige α-Werte von mäßiger Genauigkeit für die weiteren oben genannten Berechnungen zu erhalten, dürfte das auch praktischer sein. Bei der großen Genauigkeit der spektroskopischen Daten scheint es jedoch nicht ohne Interesse, an Hand der Formel (3) direkt zu untersuchen, inwieweit sich die P. α, aus verschiedenen Termwerten und Termfolgen desselben Spektrums berechnet, tatsächlich als konstant erweist, und ob sich aus einer Inkonstanz von α allenfalls Schlüsse auf das Verhalten des Rumpfes in intensiven hochfrequenten Wechselfeldern ziehen lassen.

Die nächstfolgenden Tabellen geben α nicht in absoluten Einheiten, sondern sie geben

$$\alpha' = \frac{R\alpha}{a_1^3} \times 10^{-5} = 10^{-5}\cdot\frac{2n^5k^5}{3n^2-k^2}\,\frac{\Delta\nu}{Z^2}. \tag{5}$$

Da R angenähert $= 10^5$, ist α' angenähert die P., bezogen auf eine „vollkommen leitende Kugel vom Radius der ersten Wasserstoffbahn". Zur Reduktion auf α (cm^3) sind die Tabellenwerte noch mit

$$\frac{a_1^3}{10^{-5} R} = 0{,}137 \cdot 10^{-24} \tag{6}$$

zu multiplizieren.

Wir betrachten als erstes Beispiel die Rümpfe vom Neontypus, für welche in den Spektren von Na I, Mg II, Al III, Si IV die vollständigsten Daten vorliegen.[1]

Tabelle 1.

Polarisierbarkeit der „Neon"-Rümpfe.

	$n =$	3	4	5	6	7
Aus *d*-Termen ($k = 3$)	Na I	5,46	5,34	5,32	5,12	5,38
	Mg II	4,12	4,14	4,145	4,11	4,125
	Al III	3,08	3,04	3,01	2,97	2,95
	Si IV	2,21	2,17	2,12	2,13	2,07
Aus *f*-Termen ($k = 4$)	Na I	—	1,18 ?	0,98 ?	(neg. ?)	—
	Mg II	—	1,36	1,30	1,25	1,3
	Al III	—	0,81	0,86	0,75	0,76
	Si IV	—	0,475	0,56	0,61	0,6

Die Tabelle zeigt *innerhalb jeder Serie* eine sehr gute Konstanz der P., die selbst für die Na-*f*-Terme noch innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler bleiben dürfte, da die der Berechnung zugrunde liegenden Schwingungsdifferenzen hier auf 1—2 cm^{-1} herabgehen. Gegenüber dieser Konstanz überrascht die starke Verschiedenheit von Serie zu Serie bei demselben Element. Die P. für die *f*-Serie ist 3—5 mal kleiner als für die *d*-Serie. Wir stellen also fest:

Während die Vorstellung einer konstanten Polarisierbarkeit des Rumpfes den Verlauf der Termwerte einzelner Serien sehr gut wiedergibt, ist sie gänzlich unzureichend, um von dem Verlauf *einer* Serie auf den einer anderen zu schließen. Und zwar nähern sich, wenigstens in den vorliegenden Fällen, die „äußeren" Bahnserien der Wasserstoffähnlichkeit ganz wesentlich *rascher*, als auf Grund jener Vorstellung zu erwarten wäre.[2]

---

1) Es sind die von A. Fowler in seiner großen Si IV-Arbeit zusammengestellten Daten verwendet, Proc. Roy. Soc. (A) **108**. S. 413. 1923.

2) Zu demselben Ergebnis kommt R. Hartree, a. a. O. Vgl. die Anm. 3 auf S. 43 der vorliegenden Note.

Im übrigen nimmt innerhalb eines Bahntypus (d. h. bei konstantem k) die P. *ab* mit wachsender Kernladung[1]), wie es nach allgemeinen Gesichtspunkten und nach anderweitiger Erfahrung zu erwarten ist.[2])

Betrachten wir nun die „Helium"-Rümpfe.[3])

Tabelle 2.

Polarisierbarkeit der „Helium"-Rümpfe.

$n =$		2	3	4	5	6
Aus p-Termen ($k = 2$)	Li I	2,94	2,48	2,38	2,37	2,44
	Be II	0,833				
	B III	0,336				
	C IV	0,165				
Aus d-Termen ($k = 3$)	Li I	—	0,656	0,626	0,106	−9,38
	Be II	—	0,220			
	B III	—	0,107			
	C IV	—	0,062			
Aus f-Termen ($k = 4$)	Li I	—	—	−1,57	−8,68	
	Be II	—	—	0,164		
	B III	—	—	0,116		
	C IV	—	—	—		

Hier sind schon die p-Terme wasserstoffähnlich, konnten daher mit herangezogen werden. Die Tab. 2 bestätigt der Hauptsache nach unsere früheren Bemerkungen, nur sind die Schwankungen innerhalb der Li-Serien größer und fallen z. B. bei den Li-p-Termen, wo Schwingungsdifferenzen zwischen 50 und 1150 cm^{-1} vorliegen, ganz fraglos außerhalb der möglichen Fehlergrenzen. Von dem Auftreten *negativer* α-Werte wird sogleich zu sprechen sein. Beim Vergleich mit den Neonrümpfen der Tab. 1 dürfte es sinnvoll sein, die p- bzw. d-Terme hier mit den d- bzw. f-Termen dort zu vergleichen. In jedem Falle ergibt sich, wie es vernünftigerweise sein muß, die P. eines Heliumrumpfes unter ähnlichen Bedingungen sehr viel kleiner als die des entsprechenden Neonrumpfes. Wir geben sogleich ergänzend eine Übersicht der Alkalien:

---

[1]) Vgl. M. Born u. W. Heisenberg, a. a. O. und K. Fajans u. G. Joos, Zeitschr. f. Phys. **23**. S. 20. 1924.

[2]) Die Ausnahme beim Na ist wegen der kleinen $\Delta\,\nu$-Werte sehr unsicher.

[3]) A. Fowler, Report on Series in Line-Spectra, London 1922; dann besonders: Millikan and Bowen, Nature **114**. S. 380. 1924.

Tabelle 8.[1])

Bogenspektren der Alkalien (Edelgasrümpfe).

n	Aus p-Termen ($k = 2$)	Aus d-Termen ($k = 3$)					Aus f-Termen ($k = 4$)				
	Li	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
2	2,94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	2,482	0,697	5,46	83,6	140,6	309,2	—	—	—	—	—
4	2,379	0,723	5,34	95,8	144,4	250,0	−1,57	1,18	13,23	25,5	49,9
5	2,371	0,106	5,32	99,3	141,0	222,3	−8,68	0,97	17,42	31,15	49,7
6	2,440	− 0,38	5,12	99,9	138,0	208,0	—	(neg. ?)	14,19	34,09	49,8
7	2,557	− 1,16	5,38	99,4	135,3	199,0	—	—	12,66	34,07	50,2
8	2,431	−13,0	5,42	98,4	134,0	192,6	—	—	(0,4 ?)	—	50,0
9	2,745	−11,7	2,97	96,6	134,6	188,1	—	—	—	—	50,35
10	3,53	—	2,17	98,4	142,5	185,7	—	—	—	—	50,05
11	2,99	—	0,44	108,7	—	198,6	—	—	—	—	48,95
12	3,60	—	−1,03	—	—	190,1	—	—	—	—	45,35
13	4,25	—	−5,9	—	—	—	—	—	—	—	—
14	0,53	—	−3,8	—	—	—	—	—	—	—	—
15	2,17	—	18,2(?)	—	—	—	—	—	—	—	—

Wir haben qualitativ wieder dieselben Verhältnisse. Quantitativ ist zu sagen, daß die starken Schwankungen auch in den höheren Seriengliedern teilweise sicher reell ist, z. B. beruht der (11 d)-Wert des K noch auf einem $\Delta\nu = 49$, der des Cs auf einem $\Delta\nu = 89$ cm^{-1}, welche Differenzen kaum um 10 Proz. fehlerhaft sein dürften; nicht zu reden von den starken Schwankungen am Anfang einiger Reihen, die selbstverständlich absolut sicher sind.

Besondere Beachtung verdienen die Cs-f-Terme in der letzten Spalte Hier standen interferometrische Präzisionsmessungen von Meissner[2]) zur Verfügung, die schätzungsweise um eine Größenordnung genauer sind, als das übrige Material und in Anbetracht der großen Länge und hohen Wasserstoffähnlichkeit dieser f-Serie auch der Meissnerschen *Grenzberechnung* eine ungewöhnlich hohe Präzision verleihen. Wie man sieht, ist die P. in dieser Reihe besser konstant als in irgendeiner anderen. Das bestärkt unser Vertrauen, daß die einfachen Grundannahmen zum mindesten im Falle der rumpffernen f-Bahnen das Richtige treffen, bestärkt aber auch den Wunsch, für die systematischen Abweichungen, die an anderen Stellen zutage treten und insbesondere für das ganz starke Variieren der P. von Serie zu Serie eine vernünftige Erklärung zu finden.

---

[1]) Nach A. Fowlers „Report“, mit Ausnahme der Cs-f-Terme, vgl. das f. Zitat.

[2]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. (4) **65**. S. 378. 1921.

Zunächst wollen wir die schöne **Meissner**sche Cs-Reihe noch benützen, um an ihr die Frage nach der eventuellen *Halbzahligkeit* der Impulsquantenzahl zu prüfen. Setzt man in den Reduktionsfaktor der Formel (5) im Falle der f-Terme $k = 3{,}5$ statt $k = 4$, so erhält man etwas andere α'-Werte, die in folgender kleinen Tabelle mit den früher erhaltenen verglichen sind; die Konstanz der Zahlen wird merklich verschlechtert.[1])

Tabelle 4.

Vergleich der ganzzablig und halbzahlig berechneten Cs-f-Reihe.

$n =$	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$k = 3{,}5$	21,82	23,98	24,75	24,90	25,11	24,37	25,38	24,88	23,1
$k = 4$	49,9	49,7	49,8	50,2	50,0	50,35	50,05	48,95	45,35

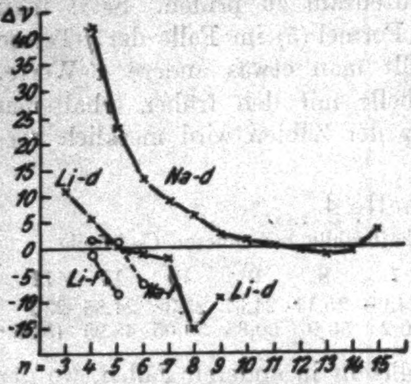
Ich habe versucht, ob vielleicht in anderen Fällen, wo der Gang der Zahlen es vermuten ließ, etwa umgekehrt die „halbzahlige“ Berechnung zu einer besseren Konstanz führt als die „ganzzahlige“, konnte aber keinen solchen Fall finden. Insbesondere sei hervorgehoben, daß der große Unterschied zwischen den d- und den f-Polarisierbarkeiten auch bei halbzahliger Berechnung in wenig vermindertem Ausmaß bestehen bleibt. Ich habe mich durch diese Tatsachen bestimmen lassen, bei den in dieser Note mitgeteilten Rechnungen vorläufig noch an der ganzzahligen Bestimmung von k festzuhalten; auf die freilich auch sehr beachtenswerten Gründe, welche **Born** und **Heisenberg**, a. a. O., zu dem gegenteiligen Vorgehen veranlaßt haben, kommen wir weiter unten noch zu sprechen.

Nun zur Frage der *negativen* Polarisierbarkeiten. Sie bedeuten, daß der betreffende Term *kleiner*, die Bindung also *lockerer* ist als für den entsprechenden idealisierten[2]) Wasserstoffterm. Diese Erscheinung, die höchst befremdend ist, tritt bei den d- und f-Termen des Na und Li auf. Fig. 1 stellt die der Rechnung zugrunde liegenden $\Delta\nu$-Werte graphisch dar, während Fig 2 den Gang der Polarisierbarkeit für die beiden d-Reihen wiedergibt.

---

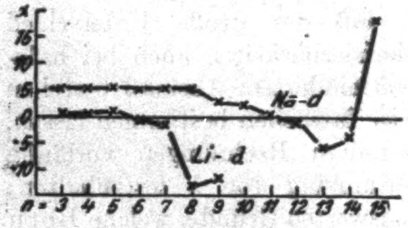
[1]) Vgl. auch **R. Hartree**, a. a. O. (Proc. Roy. Soc. A. 106. S. 561. 1924).

[2]) Die $\Delta\nu$ wurden im allgemeinen gegen $R_\infty/n^2 = 109\,737{,}1/n^2$ berechnet, da die Verwendung *individueller* Rydbergkonstanten für die höheren Atome theoretisch zu wenig gerechtfertigt ist, um die damit verbundene Ungleichmäßigkeit der Berechnung zu begründen (vgl. **Sommerfelds** Buch, IV. Aufl., S. 121). Nur bei den heiklen Li-Termen, wo der Unterschied immerhin *ein wenig* in Betracht kommt, wurde mit $R_{Li} = 109\,729{,}25$ gerechnet, um das Negativwerden von α nicht zu exagerieren.



Schwingungszahlendifferenz gegen ideale Wasserstoffterme.

Fig. 1.



Polarisierbarkeit.

Fig. 2.

Es scheint bisher teils ausdrücklich[1]), teils stillschweigend[2]) angenommen worden zu sein, daß die Unterschreitungen des Wasserstofftermes in diesen Fällen nicht reell sind, sondern auf Fehlern in der Wellenlängenmessung oder in der Berechnung der Seriengrenzen beruhen. Das liegt vielleicht gerade noch im Bereich der Möglichkeit, für sehr wahrscheinlich halte ich es aber nicht. Die Seriengrenzen dürften gerade beim Li und Na durch die große Zahl der beobachteten Hauptserienglieder (41 bzw. 57) außerordentlich genau sein, die Na-Hauptserie ist von Wood und Fortrat sogar auf 3 Dezimalen präzisionsgemessen (vgl. Fowlers „Report"). Dem größten negativen Wert von $\Delta\nu = 15\ \mathrm{cm}^{-1}$ beim ($8d$)-Term des Li, entspricht in der Linie (2p)—(8d), 3718,7 Å., aus der er abgeleitet ist, eine Wellenlängenabweichung von 2 Å. Auch die Ähnlichkeit und verhältnismäßige Regelmäßigkeit des Ganges in den beiden d-Serien läßt an die Realität der Unterschreitung glauben.

---

1) M. Born u. W. Heisenberg, a. a. O. S. 395, Anm.

2) N. Bohr, Dänische Akademie 1922, (8) IV. 1. S. 106. In diesem Zusammenhang verdient Erwähnung, daß eine ältere Störungsrechnung Sommerfelds (Münchener Akademie 1916, S. 160) für die Li-Terme tatsächlich eine *verminderte* Bindungsfestigkeit ergeben hatte.

Da die Frage nicht unwichtig ist, wäre eine Nachmessung der betreffenden Linien nach einer Präzisionsmethode sehr zu wünschen.[1])

Wären diese negativen Polarisierbarkeiten gesichert, so würden sie vielleicht zugunsten eines an und für sich nicht ganz fernliegenden Deutungsversuches für das Variieren der P. von Serie zu Serie sprechen: nämlich für die Deutung als eine Art *Dispersion*. Tatsächlich handelt es sich ja nicht um eine *statische*, sondern um eine sehr rasch wechselnde Polarisation des Rumpfes in einem hochfrequenten Drehfeld. Die Unterschreitungen wären dann als eine Art *anomaler Dispersion* aufzufassen. Allerdings sind die Resonanzfrequenzen der edelgasartigen Rümpfe auf Grund der Anregungsspannungen der neutralen Edelgase tief im Lymanschen Ultraviolett bzw. schon im weichen Röntgengebiet zu erwarten, so daß im Bereich der *d*- und *f*-Bahnen (und der Li-*p*-Bahnen), um die es sich hier handelt, weder ein so starkes Variieren noch gar ein Negativwerden der P. recht verständlich wäre; dies gleichgültig, ob man annimmt, daß die „erregenden Frequenzen" aus der klassischen oder daß sie aus der quantentheoretischen Fourierzerlegung der betreffenden *d*- oder *f*-Bahn abzulesen sind (mit quantentheoretischer Fourierzerlegung meinen wir die Frequenzen der Linien, für welche diese Bahn Ausgangsbahn ist). Man müßte höchstens denken, daß in allen diesen Fällen ein gewisser sehr hoher (klassischer) Oberton dadurch, daß er einer Resonanzfrequenz des Rumpfes besonders nahe liegt, trotz seiner kleinen Amplitude den Ausschlag gibt, das erscheint aber denn doch reichlich unwahrscheinlich.

Ich glaube, man muß aus diesen Überlegungen zu dem Schlusse kommen, daß sehr wahrscheinlich für die rumpf*nächsten* Außenbahnen mit $k = 2$ und $k = 3$ die Berücksichtigung des im Rumpf durch Polarisation von seiten des Leuchtelektrons hervorgerufenen Dipolmomentes in der bisherigen Form nicht ausreicht, sondern daß noch ein anderer störender Einfluß des Rumpfes besteht, der rascher mit der Entfernung variiert und bei den *p*- und *d*-Bahnen sogar *bedeutender* ist als der Teil der Störung, der durch die Vorstellung von dem induzierten Dipol beschrieben werden kann. Nach dem in der Einleitung Gesagten wird man an ein „Mitgehen“ des Rumpffeldes in bestimmter Orientierung gegen das Leuchtelektron denken, welches Mitgehen vielleicht auf die rumpfnächsten Bahnen (und bei stark exzentrischen Bahnen auf die Umgebung des Perihels) beschränkt sein mag, wodurch allein schon, ganz unabhängig von der Beschaffenheit des Rumpffeldes, der Eindruck einer raschen Abnahme dieser Störung mit der Entfernung entstehen würde. Born und Heisenberg haben in ihrer öfters genannten Arbeit eine Zusatzstörung durch ein natürliches Rumpffeld von *Würfelsymmetrie* ins Auge gefaßt, welches wir bei einem edelgasartigen Rumpf erwarten würden und welches tatsächlich nach einer höheren Potenz des reziproken Radius abnimmt (nämlich im Potential nach der fünften) als das des induzierten Dipols (nach der vierten). Sie schätzen aber ab, daß dieser Teil der Störung schon für die d-Bahnen zu vernachlässigen sein sollte.

---

[1]) In diesem Zusammenhang ist nicht ohne Interesse, daß Millikan und Bowen (Phys. Rev. 24. S. 211. 1924) durch Anwendung der relativistischen Dublettformel auf das Li-Dublett eine Abschirmungszahl *etwas größer als* 2 berechnen, nämlich 2,019.

Für die f-Bahnen möchte man aus der *sehr genauen* Konstanz der berechneten P. in der Cs-Serie schließen, daß hier jedenfalls der größte Teil der Störung durch den induzierten Dipol gegeben ist, d. h. es sollte sich z. B. die Wasserstoffabweichung einer *Überbergmannserie* aus der Bergmannserie schon richtig berechnen lassen.[1]) Man kann versuchen, das am Al III zu prüfen, für welches Paschen[2]) eine Anzahl Überbergmann- und Überüberbergmannterme gemessen hat, die dank der verneunfachten Rydbergkonstante doch noch deutlich von Wasserstofftermen unterscheidbar sind. Aus den Bergmanntermen berechnet man mit den Paschenschen Zahlen[3]) folgende α'-Werte:

---

[1]) Hingegen ist, beiläufig bemerkt, die *angenäherte* Konstanz, welche die berechneten P. auch für $k = 2$ und 3 zeigen, *kein* Beweis *gegen* die Vermutung, daß hier neben der P. noch andere Einflüsse von gleicher Größenordnung mitspielen; denn innerhalb einer Serie nimmt die Energiestörung stets *angenähert* mit n^{-3} ab, unabhängig von der Potenz des reziproken Radius, mit der das Störungspotential abnimmt. Vgl. M. Born, Atommechanik, S. 182; Berlin, bei Springer 1925.

[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) 71. S. 158. 1923.

[3]) Für diese Rechnung wurden durchwegs die Originalangaben Paschens in Tab. 4, a. a. O. verwendet; daher die Abweichung der α'-Werte gegenüber den Angaben unserer Tab. 1. Die richtige Seriengrenze des Al III dürfte *zwischen* der von Fowler und der von Paschen angenommenen Stelle liegen.

$n =$	4	5	6	7	8
$\alpha' =$	0,93	1,08	1,08	1,23	1,43

Bildet man aus den α' das Mittel und berechnet daraus die für die höheren Serien zu erwartende Abweichung von der Wasserstoffähnlichkeit, so ergibt sich folgende Gegenüberstellung berechneter und beobachteter $\Delta\nu$:

Überbergmannterme ($k = 5$)

$n =$	5	6	7	8
$\Delta\nu$ beob.	2,40	2,11	1,82	1,31 cm^{-1}
$\Delta\nu$ ber.	2,65	1,77	1,21	0,85 cm^{-1}

Über-überbergmannterme ($k = 6$)

$n =$	6	7	8	9
$\Delta\nu$ beob.	1,45	1,23	0,75	0,64 cm^{-1}
$\Delta\nu$ ber.	0,62	0,44	0,32	0,23 cm^{-1}

Die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte ist nicht gerade sehr befriedigend, wenn man bedenkt, daß die wirklich beobachteten Termdifferenzen *9mal so groß* sind wie die angegebenen „$\Delta\nu$ beob." (vgl. oben S. 47). Immerhin dürften die Abweichungen noch innerhalb der Fehlergrenzen der Messung und vor allem der Grenzberechnung liegen.

Wir wollen im Augenblick auf die unumgänglich scheinende Ergänzung der Polarisationstheorie für die rumpfnahen Bahnen nicht näher eingehen, sondern uns einigen anderen Fällen zuwenden, in denen der oben ins Auge gefaßte Gedanke einer *Dispersion* der Rumpfpolarisation sich ganz zwingend aufdrängt.[1]) Es sind das gewisse „alkaliartige" Rümpfe. Betrachten wir die folgende Tabelle, welche zwei analoge Spektren mit „Na-artigen" Rümpfen vergleicht, das des Mg I und des Al II.[2]) Wir bemerken hier zunächst die vorzügliche Konstanz der Zahlen in der Überbergmannserie (f') des Al II und in den späteren Gliedern beider d-Serien. Gänzlich abnorm verhalten sich jedoch die beiden Bergmannserien, beide zeigen in den ersten Gliedern ein starkes Ansteigen der P. Die Al II-f-Serie ist bis $n = 7$ inklusive nach dem normalen Schema berechnet. Die Behandlung der weiteren Terme setzt die

---

1) Ich wurde auf diese Fälle aufmerksam durch den Hinweis im § 8 des 8. Kapitels von Sommerfelds Buch (IV. Aufl., S. 689).

2) Die Werte für Al II sind der berühmten Paschenschen Arbeit, Ann. d. Phys. (4) 71. S. 545. 1923 entnommen.

Deutung, die wir der Abnormität geben, schon voraus und bedarf der Rechtfertigung durch Betrachtung der Termwerte selbst im Vergleich mit den idealen Wasserstofftermen, welche wir in der folgenden Tab. 6 nebeneinander setzen.

Tabelle 5.

Polarisierbarkeit natriumartiger Rümpfe.

n	Aus d-Termen ($k = 3$) Mg I	Aus d-Termen ($k = 3$) Al II	Aus f-Termen ($k = 4$) Mg I	Aus f-Termen ($k = 4$) Al II	Aus f'-Termen ($k = 5$) Al II
3	99,9	30,9	—	—	—
4	79,4	23,5	89,2	41,1	—
5	72,3	21,7	86,2	58,0	29,3
6	69,2	20,4	137,0	119,9	28,8
7	67,2	20,0	—	291,5	29,4
8	65,8	19,7	—	−62,5	28,5
9	65,8	19,6	—	−31,0	28,3
10	65,2	19,6	—	−19,4	28,3
11	64,9	19,8	—	−13,5	28,8
12	63,3	—	—	−10,0	28,2
13	66,3	—	—	− 7,9	28,1
14	62,2	—	—	− 6,20	—
15	—	—	—	− 5,48	—
16	—	—	—	− 5,4	—
17	—	—	—	—	—
18	—	—	—	− 4,2	—

Tabelle 6.

Al II, f_1-Terme in cm^{-1}.

n	4	5	6	7	8	9	10
Term : 4	7109,90	4603,27	3325,30	2679,98	2144,95	1682,06	1340,31
R_∞/n^2	6858,57	4389,48	3048,25	2239,53	1714,65	1354,78	1097,37

n	11	12	13	14	15	16	17	18
Term : 4	1089,89	902,70	759,48	647,73	558,73	486,80	—	379,2
R_∞/n^2	906,92	762,06	649,33	559,87	487,72	428,66	379,71	338,6

Während für $n = 4$ noch erhebliche, für $n = 5$ und 6 noch einigermaßen Wasserstoffähnlichkeit besteht, wenigstens so weit, daß aus der Termgröße allein kein Zweifel sein kann, *welcher* Wasserstoffterm zum Vergleich heranzuziehen sei, liegt der Term $n = 7$ zwischen zwei Wasserstofftermen mitten inne, und von $n = 8$ an besteht wieder ausgesprochene „Wasserstoffähnlichkeit“, nur allerdings *mit dem um einen Platz vorausgehenden Wasserstoffterm*, und zwar ist der Al-Term immer ein wenig *kleiner*, die Al-Bahn also etwas weniger fest gebunden als die vorausgehende Wasserstoffbahn. Der Unterschied geht in der Grenze für große n augenscheinlich gegen Null. **Paschen** hat diesen merkwürdigen Sachverhalt, der sich natürlich auch in der empirischen Serienformel ausspricht, a. a. O., ausdrücklich hervorgehoben. Auch **Wentzel**[1]) hat ihn besprochen, und hat im Zusammenhang mit seiner Theorie der „gebrochenen“ Serien betont, daß im vorliegenden Fall diese Deutung wegen der großen Wasserstoffähnlichkeit schon der d-Bahnen äußerst unwahrscheinlich sei. (Unter gebrochenen Serien versteht **Wentzel** das von ihm entdeckte Vorkommnis, daß die ersten Bahnen einer Serie noch außerhalb des Rumpfes verlaufen, während von einer bestimmten Stelle an das Perihel den Rumpfradius unterscheidet und die Serie sich — unter Überspringung einiger Werte der Hauptquantenzahl — als Tauschbahnserie fortsetzt.)

Da es nun doch wohl schwer vorstellbar ist, wie an einer Außenbahn, durch welche Einflüsse immer ein asymptotischer Quantendefekt 1 hervorgebracht werden könnte — selbst bei einer Tauchbahn wäre die *Genauigkeit*, mit der dieser runde Wert des Defekts sich einstellt, ein sehr unwahrscheinlicher Zufall —, so halte ich es für wenig zweifelhaft, daß *jedenfalls von $n = 8$ an die Bezifferung der Terme um 1 abzuändern ist, die Terme 8—18* also zu den Quantenzahlen 7—17 derjenigen Wasserstoffterme gehören, denen die Termwerte am nächsten liegen.

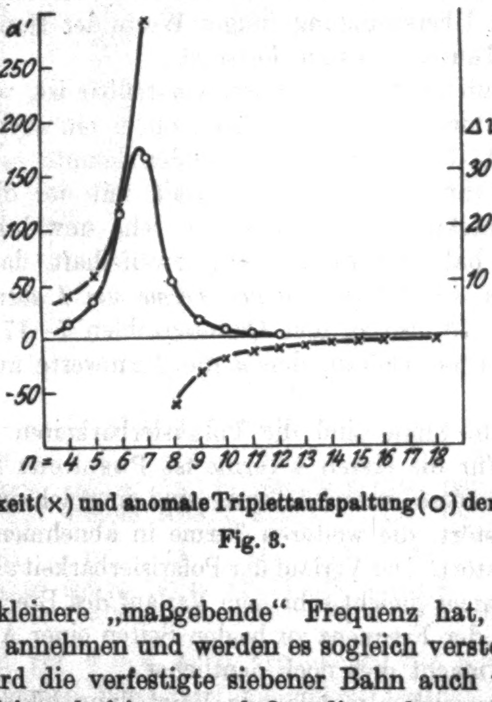
In diesem Sinne sind die Polarisierbarkeiten der Tab. 5 berechnet. Für die ersten 4 Terme ist **Paschens** Bezifferung beibehalten. Diese ersten 4 Terme sind in wachsendem Maße „positiv“ gestört, die weiteren Terme in abnehmendem Maße „negativ“ gestört. Der Verlauf der Polarisierbarkeit als Funktion der Gliednummer gleicht sehr dem Verlauf des Brechungsindex als Funktion der Frequenz zu beiden Seiten einer Absorptionslinie. Fig. 3 macht dies noch deutlicher.

Man kann sich also folgende Vorstellung bilden. Die für die Erregung der Rumpfpolarisation maßgebende Frequenz der f-Bahnen (*welche* Frequenz das ist, werden wir noch zu untersuchen haben) gleitet an der kritischen Stelle zwischen $n = 7$ und $n = 8$ **Paschen**scher Zählung wachsend über die Resonanzfrequenz des Rumpfes hinweg, *vor* dieser Stelle wird der Rumpf in zunehmendem Maße positiv, *nachher* in ab-

---

1) G. **Wentzel**, Zeitschr. f. Phys. **19**. S. 65. 1923.

nehmendem Maße negativ polarisiert. Das doppelte Auftreten der Hauptquantenzahl 7 an der kritischen Stelle, das wir fordern müssen, um diese Vorstellung durchführen zu können, liegt nach ihr selbst, wenn es auch nicht gerade *notwendig* erscheint, doch durchaus im Bereich der Möglichkeit, ja, Wahrscheinlichkeit. Man hat sich nur zu denken, daß die „maßgebende“ Frequenz der ungestörten siebener Bahn nahe genug an der Resonanzfrequenz des Rumpfes liegt, um durch störungsmäßige *Verfestigung* der Bindung unter sie herabgedrückt, durch störungsmäßige *Lockerung* der Bindung über sie hinausgetrieben zu werden. (Daß die fester gebundene



Polarisierbarkeit(×) und anomale Triplettaufspaltung(○) der Al II-*f*-Terme.

Fig. 8.

Bahn die kleinere „maßgebende“ Frequenz hat, müssen wir ja ohnedies annehmen und werden es sogleich verstehen lernen.) Alsdann wird die verfestigte siebener Bahn auch wirklich den Rumpf positiv polarisieren, so daß er die verlangte Verfestigung auch wirklich leistet, die gelockerte wird ihn negativ polarisieren, so daß er tatsächlich auf das Leuchtelektron abstoßend wirkt und dessen Bindungsfestigkeit herabsetzt. Und so ist es ganz wohl denkbar, daß die Quantenbedingungen sich für $n = 7$ und $k = 4$ auf zweierlei Art erfüllen lassen — ein Verhältnis, das ja übrigens keineswegs vereinzelt dasteht, sondern auch zwischen einigen Röntgen- und optischen Termen statthat.

Bevor wir auf die Frage der maßgebenden Frequenz und der Resonanzfrequenz eingehen, verharren wir noch einen Augenblick bei der empirischen Termstruktur. Die betrachteten Serien sind Triplettserien, von denen wir nur der Einfachheit halber uns auf die Betrachtung einer Komponente beschränkt haben. Die Aufspaltungen sind klein im Vergleich zu den Schwingungsdifferenzen gegen Wasserstoff. Gleichwohl kommt auch in ihnen die Serienanomalie aufs deutlichste zum Ausdruck, indem in der Umgebung der kritischen Stelle die Aufspaltung auf ein hohes Vielfaches dessen ansteigt, was man sonst bei den Bergmannserien leichter Elemente gewohnt ist. In Fig. 8 stellt *die* Kurve, die fast so aussieht, als ob sie die zur anomalen Dispersionskurve gehörige Absorptionskurve wäre, die Triplettaufspaltung als Funktion der Laufzahl dar. Ich fasse sie auf *als ein rohes Bild des Differentialquotienten der Polarisierbarkeitskurve.* Dann wird sie ganz verständlich: je stärker die Polarisierbarkeit mit der Frequenz variiert, um so empfindlicher wird die quantenmäßig festzulegende Bahnenergie gegen kleine Änderungen in der Anordnung oder Orientierung der Bahn gegen den Rumpf sein, wodurch wir doch schließlich irgendwie die Multiplettaufspaltung uns erklären müssen.

Welches ist nun die für das Resonanzphänomen maßgebende Frequenz der f-Bahn? Unsere ganze Deutung hat nur Sinn, wenn diese maßgebende Frequenz mit zunehmender Hauptquantenzahl *zunimmt*, also kann es *nicht* die Umlaufsfrequenz sein, denn diese nimmt — sogar sehr stark — *ab.* Was dagegen mit abnehmender Bindungsfestigkeit der f-Bahn zunimmt, ist die *Sprungfrequenz,* welche zu dem nach aller spektroskopischen Erfahrung *wahrscheinlichsten* Quantensprung aus der (nf)-Bahn in die $(3d)$-Bahn gehört. Läßt sich die Auffassung durchführen, daß es *diese* Frequenz ist, auf welche der Rumpf hauptsächlich anspricht?

Betrachten wir die beiden kritischen Bahnen $(7f)$ und $(8f)$ bzw. „$(7f$ bis$)$“ nach unserer Zählung. Für Al II ist (abgerundet)

$$(3d) - (7f) = 45600 \text{ cm}^{-1},$$
$$(3d) - (8f) = 47700 \text{ cm}^{-1}.$$

Diese Werte sind zu vergleichen mit der präsumtiven Resonanzfrequenz des natriumartigen Al II-*Rumpfes.* Nach

Analogie mit dem Na-Atom ist dieselbe zu erwarten in der Nähe der „*D*-Linien“ des Al III, d. h. des *zweiten* Funkenspektrums. Nach **Paschen** ist nun für Al III

$$(1s) - (2p_1) = 53918 = 229440 - 175522 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieser Wert liegt den oben angegebenen Frequenzen der Bergmannlinien zwar nahe, aber nicht *zwischen* ihnen, wie zu fordern wäre. Nun ist aber zu bedenken, daß die *Rumpf*niveaus des Al II gegenüber den *Atom*niveaus des Al III durch die Anwesenheit des Leuchtelektrons gestört sein müssen und die Darstellung der Resonanzfrequenz als Termdifferenz zeigt, daß eine „Verstimmung“ der Rumpfniveaus um wenige Prozente hinreichen würde, um die Resonanzfrequenz an die Stelle zu rücken, die wir für sie fordern müssen.

Wenn wir daher auch nicht von einer exakten Bestätigung unserer Vermutung sprechen können, so scheinen die Zahlen doch eher für als gegen die reizvolle Auffassung zu sprechen, daß wir *in der gestörten Bergmannserie des Al II ein Resonanzphänomen des Rumpfes vor uns haben und zwar im wesentlichen dasselbe Resonanzphänomen, das in der von* **Wood** *eingehend untersuchten anomalen Dispersion des Natriumdampfes in der Umgebung der Na-D-Linien in Erscheinung tritt.*

Wir wagen daraufhin den Versuch, die *Gesamtheit* der aus dem Al II-Spektrum berechneten α'-Werte darzustellen als Funktion der Frequenz der stärksten Linie, die von dem betreffenden Niveau aus ausgestrahlt wird, also der Linien $(4f)-(nf')$ für die f'-Terme, $(3d)-(nf)$ für die f-Terme und $(2p)-(nd)$ für die d-Terme. Das Resultat zeigt Fig. 4, und zwar die durch kleine Kreise eingetragenen Punkte dieser Figur. Als ausgezogene Kurve ist eingetragen die Funktion

$$\alpha' = 20 + 9\frac{\nu_0^2}{\nu_0^2 - \nu^2}\,; \quad \nu_0 = 46000 \text{ cm}^{-1}, \tag{7}$$

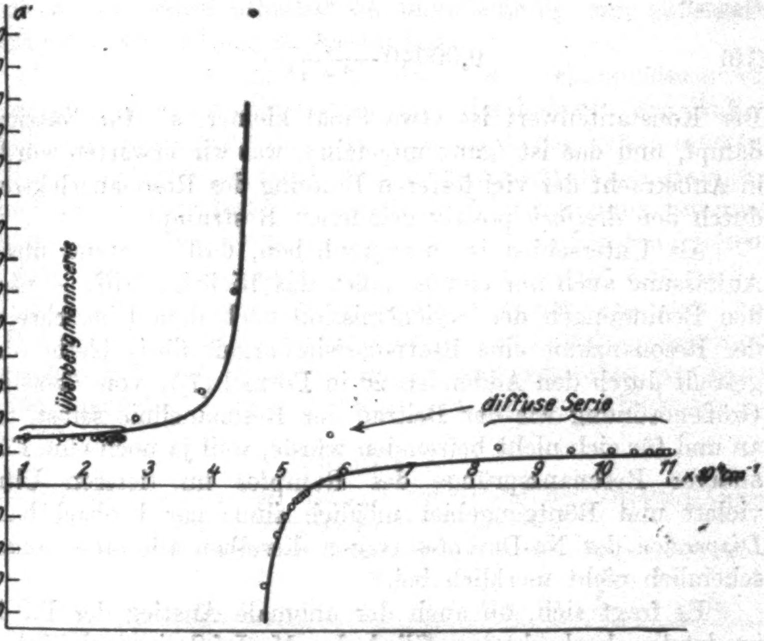
deren Konstanten nur ganz roh der Lage der kritischen Stelle (46000 cm^{-1}) und den Grenzwerten von α' für niedrige und für hohe Frequenzen (29 bzw. 20) angepaßt sind. Wenn von quantitativer Übereinstimmung auch keine Rede sein kann, so ist die Ähnlichkeit im Verlauf doch unverkennbar. Die starken Abweichungen bei den ersten Gliedern der *d*-Serie können nach früheren Überlegungen dadurch erklärt werden, daß bei diesen rumpfnahen Bahnen neben der P. noch ein anderer Einfluß mit im Spiel ist.

Vergleichen wir noch den Konstantenwert „9“ mit dem entsprechenden bei der *D*-Liniendispersion des Natriumdampfes. **Wood** fand für den Brechungsindex n von gesättigtem Dampf bei 664° C.[1])

$$n^2 = 1 + \frac{0{,}000055\,\nu_0^2}{\nu_0^2 - \nu^2}\,.$$

Als Dampfdruck bei $T = 664 + 273 = 917^\circ K$ berechne ich nach einer Formel von **Ladenburg** und **Minkowski**[2])

$$p = 44{,}2 \text{ mm},$$



Polarisierbarkeit des Al II-Rumpfes als Funktion der Linienfrequenz.

Fig. 4.

so daß sich für Dampf von normaler Dichte berechnet

$$(8)\quad \begin{cases} n^2 - 1 = 0{,}000055 \times \dfrac{760}{44{,}2} \times \dfrac{917}{273} \times \dfrac{\nu_0^2}{\nu_0^2 - \nu^2} \\ \qquad = 0{,}00318\,\dfrac{\nu_0^2}{\nu_0^2 - \nu^2}\,. \end{cases}$$

---

[1]) Vgl. z. B. **Wood**, Physikalische Optik.

[2]) Vgl. **Landolt-Börnsteins** Tabellen.

Andererseits ist unsere Konstante „9" aus Formel (7 zur Umrechnung auf absolute Polarisierbarkeit nach (5) und (6 noch zu multiplizieren mit $0{,}137 \cdot 10^{-24}$, und sodann noch mi $4\pi N$ ($N = 2{,}705 \cdot 10^{19}$), um die Abweichung der dynamische Dielektrizitätskonstante oder des Brechungsindexquadrates z finden für ein Gas von normaler Dichte, das solche Na-artig Al II-Rümpfe zu Molekülen hätte; im ganzen also mit

$$(9) \qquad 4\pi \cdot 2{,}705 \cdot 10^{19} \cdot 0{,}137 \cdot 10^{-24} = 4{,}66 \cdot 10^{-5}.$$

Das gibt für das anomale Dispersionsglied des „Al III Gases"

$$(10) \qquad 0{,}00040 \frac{\nu_0^2}{\nu_0^2 - \nu^2}\,.$$

Der Konstantenwert ist etwa 8mal kleiner, als für Natrium dampf, und das ist (ganz ungefähr), was wir erwarten würde in Anbetracht der viel festeren Bindung des Resonanzelektron durch den *dreifach* positiv geladenen Restrumpf.

Als Unterschied ist hervorzuheben, daß — wenn unsere Auffassung auch nur einigermaßen das Richtige trifft — unte den Bedingungen der Serienemission nach dem Überschreiten der Resonanzlinie eine Restpolarisierbarkeit übrig bleibt (dargestellt durch den Addenden 20 in Formel (7)), von derselben Größenordnung wie der Beitrag der Resonanzlinie selbst, was an und für sich nicht befremden würde, weil ja noch eine Fülle anderer Resonanzsprünge des Rumpfes im tieferen Ultraviolett und Röntgengebiet möglich sind; zur beobachtbaren *Dispersion* des Na-Dampfes tragen dieselben allerdings augenscheinlich nicht merklich bei.

Es fragt sich, ob auch der anomale Anstieg der P., der im letzten beobachteten Glied der Mg I-f-Serie (vgl. Tab. 5) gerade noch deutlich zu erkennen ist, eine ähnliche Deutung zuläßt. Die Resonanzfrequenz des Rumpfes muß hier in der Nähe von

$$\text{Mg II } (1s) - (2p_1) = 35761 \text{ cm}^{-1}$$

liegen. Für die Frequenz der (nicht beobachteten) Linie ($3d$) — ($6f$) berechnet man

$$\text{Mg I } (3d) - (6f) = 10581{,}2 \text{ cm}^{-1}.$$

Resonanz mit *diesem* quantentheoretischen Partialton ist also ausgeschlossen. Dagegen besteht merkwürdigerweise eine frappante Übereinstimmung der Resonanzfrequenz mit der Frequenz derjenigen Linie, aus welcher der $(6f)$-Term tatsächlich hergeleitet ist. Es sind beim Mg I die folgenden drei dem Auswahlprinzip widersprechenden Linien beobachtet (vgl. Fowlers Report).

$$(2p_1) - (4f) = 32766\ \mathrm{cm}^{-1},$$
$$(2p_1) - (5f) = 35288\ \mathrm{cm}^{-1},$$
$$(2p_1) - (6f) = 36633\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Man könnte also an Resonanz mit *diesem* „Oberton" denken, doch ist die Serie offenbar zu unvollständig, um eine ganz bestimmte Vermutung zu begründen.

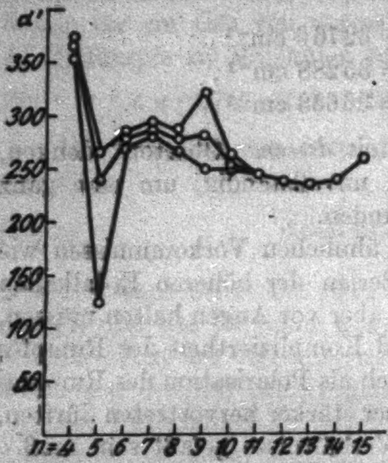
Ferner liegt es nahe, nach ähnlichen Vorkommnissen wie beim Al II bei den Triplett-f-Serien der höheren Erdalkalien zu suchen. Dabei wird man sich aber vor Augen halten müssen, daß mit zunehmender Größe und Kompliziertheit des Rumpfes jene Einflüsse, welche *nicht* einfach als Polarisation des Rumpfes beschrieben werden können, immer stärker hervortreten dürften, so daß man auf verwickeltere Verhältnisse gefaßt sein muß.

Tab. 7 gibt eine Zusammenstellung der aus den betreffenden Bergmanntermserien berechneten Polarisierbarkeiten. Zunächst fällt auf, daß die Reihen sehr schlechte Konstanz zeigen, vielmehr — auch abgesehen von Unregelmäßigkeiten — einen deutlichen abnehmenden Gang. Eine ausgesprochene Anomalie zeigt sich beim Barium. Es ist dieselbe, die Sommer-

Tabelle 7.

Polarisierbarkeit alkaliartiger Rümpfe auf Grund der Triplett-f-Terme der Bogenspektren der Erdalkalien.

n	Mg	Ca	Sr	Ba f_1	Ba f_2	Ba f_3
4	89,2	180,3	214,3	372,0	366,4	354,0
5	86,2	165,0	197,3	266,0	239,6	125,6
6	137,0 ?	157,6	194,2	286,4	280,0	269,8
7	—	154,6	197,9	295,0	288,2	282,0
8	—	150,0	195,4	288,7	279,1	268,5
9	—	147,0	—	324,0	283,5	250,1
10	—	146,3	—	265,0	255,1	251,0
11	—	153,0	—	247,0	—	—
12	—	145,5	—	239,8	—	—
13	—	165,6	—	238,4	—	—
14	—	—	—	240,7	—	—
15	—	—	—	262,2	—	—



Polarisierbarkeit und anomale Triplettaufspaltung der Ba I-f-Terme.
Fig. 5.

feld an der schon oben genannten Stelle seines Buches (der ich die Anregung zur Verfolgung dieser Fragen verdanke), als Beispiel wählt und durch eine Figur illustriert, welche die *Quantendefekte* der einzelnen Terme als Funktion der Laufzahl darstellt. Unsere Fig. 5, welche die P. als Funktion derselben Größe gibt, hat mit der Sommerfeldschen große Ähnlichkeit. Das ist auch nicht verwunderlich, wenn man sich die Rydbergformel nach dem als klein angesehenen Quantendefekt q entwickelt denkt

$$\frac{R}{(n-q)^2} = \frac{R}{n^2} + \frac{2R}{n^3} q$$

und andererseits erwägt, daß der Reduktionsfaktor, durch den wir die P. aus $\Delta\nu$ herleiten, für größere n sehr nahe wie n^3 variiert (s. Gl. (3) bzw. (5)). — Die Ba-Störung zeichnet sich, wie man sieht, durch eine ganz exorbitant große und unregelmäßig variierende Triplettaufspaltung aus (bei der Al II-Störung würde die Triplettaufspaltung im Maßstab der Figg. 3 und 4 kaum zum Ausdruck kommen). Abschätzung der präsumtiven Resonanzfrequenz des Ba-Rumpfes wird ermöglicht durch

$$(1s) - (2p_1) = 21952 = 80665 - 58713\,.$$
$$\text{Ba II}\ (1s) - (2p_2) = 20262 = 80665 - 60403\,.$$

Die Frequenzen der in Rede stehenden Bergmannlinien $(3d) - (nf)$ des Ba I reichen von etwa 25000—32000. An eine Resonanz mit dem obigen Grundglied der Hauptserie ist darum wohl nicht zu denken. Es könnten höhere Glieder dieser Serie in Betracht kommen, die aber im Spektrum des Ba II bisher nicht entdeckt sind.

Wir können also dieser Ba-Störung gegenüber, die ihrem Charakter nach von der Al II-Störung doch recht stark verschieden ist, noch keine so bestimmte Aussage wagen wie dort, sondern nur die allgemeine Vermutung, daß es sich um eine einigermaßen verwandte, vielleicht nur durch den sehr viel komplizierteren Bau des Rumpfes (55 Elektronen gegen 11 beim Al II) verwickelte Erscheinung handle.

Beim Ca und Sr würde man auf Grund der Frequenzen der Bergmannserien im Vergleich mit der Grundlinie des Funkenspektrums gleichfalls Störungen erwarten. Es ist

$$\text{Ca II } (1s) - (2p_1) = 25414 \text{ cm}^{-1},$$

während Ca I $(3d) - (nf)$ von 22000—28000 geht. Ferner ist

$$\text{Sr II } (1s) - (2p_1) = 24517 \text{ cm}^{-1},$$

während Sr I $(3d) - (nf)$ zwischen 20000 und 26000 variiert. Betrachten wir auf das hin nochmals die Ca- und Sr-Werte der Tab. 6, so zeigen dieselben, neben einem starken Gang in abnehmendem Sinne, gegen Ende der Reihen in der Tat Unregelmäßigkeiten, die aber nicht mit voller Deutlichkeit außerhalb der möglichen Fehlergrenzen fallen ($\Delta\nu$ geht beim Ca auf 10, beim Sr auf 50 cm^{-1} herunter). Die Fälle sind jedenfalls wenig eindrucksvoll und zeigen, daß die einfache Resonanzvorstellung wohl nicht höher zu bewerten ist, denn als erster Versuch das quantenmäßige „Wechselspiel" der Elektronenbahnen wenigstens in dem einfachsten Fall, daß eine der Bahnen weit außerhalb der übrigen verläuft, etwas genauer zu erfassen.

Wir wollen uns zum Schluß noch kurz der Frage nach den Absolutwerten der Polarisierbarkeit zuwenden. Am einfachsten und anschaulichsten ist es vielleicht, wenn wir wieder mittels des unter (9) angegebenen Reduktionsfaktors den Brechungsindex bzw. seine Abweichung von 1 berechnen für ein Gas von normaler Dichte, welches die betreffende Rumpfart zu Molekülen hätte. Dazu haben wir die α'-Werte der Tabellen mit der *Hälfte* des genannten Faktors zu multiplizieren, also mit

$$2{,}33 \cdot 10^{-5}.$$

Die folgende Tab. 8 gibt den Vergleich der so berechneten „Brechungsindizes" der edelgasartigen Rümpfe mit denen der gleichgebauten Edelgase, letztere nach den Messungen von

Cuthbertson im sichtbaren Gebiet[1]) (abgerundeter Mittelwert). Der verwendete α'-Wert ist in der Tabelle angegeben, er ist als, manchmal recht unsicherer, Mittelwert aus dem Verhalten der f-Bahnen abgeschätzt, nur bei den He-artigen Rümpfen mußten auch die d-Bahnen mit herangezogen werden (vgl. die Tabb. 1—3).

Tabelle 8.

Berechnete „Brechungsindizes" edelgasartiger Rümpfe im Vergleich mit denen der Edelgase.

	α'	$(n-1)\cdot 10^6$		α'	$(n-1)\cdot 10^6$		α'	$(n-1)\cdot 10^6$	$(n-1)\cdot 10^6$
Ne	—	67	He	—	35	Li	0,64	15	He 35
Na I	1,1	26?	Li I	0,64	14,9	Na	1,1	26	Ne 67
Mg II	1,3	30	Be II	0,18	4,2	K	14	326	Ar 280
Al III	0,8	19	B III	0,11	2,6	Rb	31	711	Kr 430
Si IV	0,6	14	C IV	0,06	1,4	Cs	50	1160	Xe 710

In den Reihen Ne bis Si IV und He bis C IV nimmt n ziemlich regelmäßig ab, (mit der schon erwähnten, wegen des sehr kleinen $\Delta\nu$-Wertes recht unsicheren Ausnahme beim Na); dieses Verhalten ist bei wachsender Kernladung und der damit verbundenen Zunahme der Bindungsfestigkeit zu erwarten, und das Edelgas selbst fügt sich gut an den Anfang der Reihe. Dagegen sind die berechneten Brechungsindizes der K-, Rb- und Cs-Rümpfe größer als die beobachteten von Ar, Kr, Xe. In diesem Widerspruch gegen die Erwartung, den Born und Heisenberg, a. a. O., infolge etwas anders geführter Rechnung auch schon beim Li und Na vorfinden, wenn sie die Impulsquantenzahl k in der Formel (2) ganzzahlig nehmen, sehen diese Forscher einen Beweis für *die Halbzahligkeit von k*, welche durchwegs auf viel kleinere Werte der P. führt (etwa die Hälfte) und somit den Widerspruch beseitigt. Wir können dem hinzufügen, daß *unsere* α'-Werte sich auch für die weiteren Absichten der zitierten Arbeit als vollkommen unbrauchbar erweisen würden, indem wir z. B. für Cs aus den **Meissner**schen Präzisionsmessungen den sehr sicheren Wert

---

[1] Vgl. Landolt-Börnsteins Tabellen; eine Extrapolation auf die Frequenz Null halten wir nicht für legitim, weil es doch bei der Polarisation des Rumpfes durch das Leuchtelektron um einen nichts weniger als statischen Vorgang sich handelt.

$$\alpha_{Cs} = 49{,}8 \cdot 0{,}137 \cdot 10^{-24}$$
$$= 6{,}82 \cdot 10^{-24}$$

berechnen. Dieser Wert ist unvereinbar mit der optischen Polarisierbarkeit von CsF, wofür man aus dem Brechungsindex nach **Born** und **Heisenberg** findet

$$\alpha_{CsF} = 3{,}62 \cdot 10^{-24} < 6{,}28 \cdot 10^{-24}.$$

Die halbzahlige Berechnung hingegen ergibt (vgl. oben Tab. 4)

$$\alpha_{Cs} = 24{,}25 \cdot 0{,}137 \cdot 10^{-24}$$
$$= 3{,}33 \cdot 10^{-24},$$

was mit der Refraktion des CsF eben noch vereinbar ist, wenn auch für die P. des F-Ions immer noch etwas zu wenig überbleibt, nämlich 0,29 gegen 0,39 beim Neon.

Wir haben oben die Gründe angegeben, weshalb wir vorläufig lieber an der ganzzahligen Bestimmung von k festhalten möchten.[1] Man ist dann gezwungen, festzustellen, daß die Absolutwerte der aus den Spektren berechneten P. zwar von derselben Größenordnung sind wie die aus der Refraktion gefolgerten, aber doch nicht direkt mit ihnen vergleichbar, sondern größer als sie.[2] Nehmen wir diesen Sachverhalt einmal für den Augenblick als erwiesen an — wie er es wäre, wenn wir z. B. anderswoher mit Sicherheit auf die Kreisform der 4_4-Bahn und der 3_3-Bahn schließen könnten —; wir würden ihn dann mit Folgendem zusammenhalten müssen:

1. Das starke Variieren der P. von einer Serie zur anderen (d. h. also *mit* k) zeigt uns, daß überhaupt zu einem vollen Verständnis der Außenbahnterme, auch abgesehen von „Störungen", noch irgendein wesentliches Element fehlt.

2. Das Verhalten des Al II-Rumpfes steht, nach unserer Auffassung der Störung in der Bergmannserie, gleichfalls in

---

[1] Ich habe mich vergewissert, daß alle sonstigen Überlegungen dieser Note auch bei halbzahligem k im wesentlichen ungeändert bleiben; nur die Konstanz der P. wird in einigen Reihen nicht unerheblich schlechter und, ich glaube, nirgends merklich besser.

[2] Vgl. auch R. **Hartree**, a. a. O. (Proc. Roy. Soc. A. 106. S. 564. Anm.).

einem gewissen Gegensatz zum Verhalten des Na-Atoms gegenüber Lichtwellen, sofern sich ein erheblicher Anteil der P. *außer* dem mit der Resonanzlinie zusammenhängenden ergibt.

3. Endlich müßte man sich erinnern, daß zwischen dem Wechselfeld einer Lichtwelle und dem des Leuchtelektrons doch sehr erhebliche Unterschiede bestehen. Die *Feldstärke* ist *hier* von der Größenordnung 10^8 Volt/cm, *dort* nur Bruchteile oder höchstens einige wenige Volt/cm. Das Feld der Lichtwelle kann im Bereich des Rumpfes als streng homogen gelten, das des Leuchtelektrons nur grob angenähert, jedenfalls sind diesfalls die *Unterschiede* der Feldstärke in verschiedenen Teilen des Rumpfes von viel höherer Größenordnung als im anderen Falle ihr Wert überhaupt. Hierzu tritt im Falle des Leuchtelektrons noch die Unsicherheit bezüglich dessen, *was* als die „erregende Frequenz" anzusehen ist, eine Frage, zu deren Lösung wir oben einen ersten Versuch unternommen haben.

Überlegt man nun zunächst auf Grund klassischer Vorstellungen, was die Folge einer Inhomogenität des polarisierenden Feldes im Bereich des Rumpfes sein würde, so kann man sich dazu vielleicht des Bildes einer vollkommen leitenden Kugel bedienen, die einmal durch ein homogenes Feld influenziert wird, das andere Mal durch eine Punktladung in einer Entfernung, die nicht mehr sehr groß ist gegen den Kugelradius. Es stellt sich nun heraus, daß in dem Maße, als letzteres nicht mehr zutrifft, die Rückwirkung auf die Punktladung, die man leicht nach der Methode des elektrischen Bildes berechnen kann, relativ *stärker* wird als in großer Entfernung.¹)

Sozusagen als quantentheoretische Übersetzung dieses Verhaltens darf man sich zur Erklärung der unter 1. und 2. genannten Unstimmigkeiten ebenso wie derjenigen hinsichtlich der Absolutwerte vielleicht denken, daß inhomogene Felder von so exorbitanter Stärke das *Rumpfinnere* relativ viel stärker in Mitleidenschaft ziehen, als die schwachen homogenen Strahlungsfelder es tun; oder im Sinne unserer Resonanzhypothese:

---

1) Die Störungsrechnung wird in diesem Falle etwas verwickelter, weil man sich grundsätzlich nicht mit der Störung erster Ordnung begnügen darf.

es würden dabei *solche* Resonanzfrequenzen des Rumpfes relativ stärker zur Geltung kommen, welche zu Quantensprüngen des Rumpfes gehören, an denen innere, stärker gebundene Rumpfelektronen beteiligt sind.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Polarisierbarkeit edelgasartiger Rümpfe aus den betreffenden *p*-, *d*- und *f*-Serien berechnet. Sie ergibt sich innerhalb einer Serie leidlich, in manchen Fällen sehr genau konstant, variiert aber von Serie zu Serie desselben Spektrums meistens um ein Vielfaches, woraus hervorgeht, daß die Vorstellung einer konstanten Polarisierbarkeit des Rumpfes den Außenbahnserien in ihrer Gesamtheit nicht entfernt gerecht wird.[1]

2. Daß einige von den Außenbahnen des Li und Na *schwächer* gebunden erscheinen, als wenn alle Elektronen des Rumpfes mit dem Kern vereinigt wären, dürfte reell sein und nicht, wie bisher angenommen, auf ungenauer Festlegung der betreffenden Terme beruhen.

3. Eine merkwürdige, von Paschen entdeckte Störung der Bergmannserie des Al II läßt sich so deuten, daß die Polarisierbarkeit für erregende Frequenzen, die etwas kleiner sind als die Resonanzfrequenz des Rumpfes, sehr groß, hinter der Resonanzfrequenz negativ wird. Als erregende Frequenz ist dabei die wahrscheinlichste Sprungfrequenz von der betreffenden Bergmannbahn aus anzusehen, als Resonanzfrequenz die dem Na-D-Dublett entsprechende Sprungfrequenz des Na-ähnlichen Rumpfes.

4. Die Suche nach ähnlichen Vorkommnissen in den Bogenspektren der Erdalkalien zeigt dort weniger klare Verhältnisse, so daß die unter 3. gegebene Deutung nur als eine vorläufige und mit einer gewissen Reserve aufzunehmen ist.

5. Alle Rechnungen sind mit *ganzer* Impulsquantenzahl durchgeführt, doch hängen die genannten Ergebnisse nicht wesentlich von dieser Bestimmung ab; *für* sie spricht die alsdann bessere Konstanz der Polarisierbarkeit in einigen Serien, insbesondere in der von K. W. Meissner präzisionsgemessenen Bergmannserie des Cs[1]); *gegen* sie der Umstand, daß die so

---

[1] Dieses Ergebnis findet sich schon bei R. Hartree, Proc. Roy. Soc. A. S. 552. 1924. Vgl. d. Anm. 3 S. 43 der vorliegenden Arbeit.

berechneten Polarisierbarkeiten im Vergleich zu den optischen Brechungsindizes zu groß ausfallen. Eine einfache Überlegung, bei der der Rumpf mit einer leitenden Kugel verglichen wird, legt indes die Vermutung nahe, daß es bei der Beeinflussung des Rumpfes durch das sehr intensive Feld des Leuchtelektrons auf die *Inhomogenität* dieses Feldes wesentlich ankommen könnte in dem Sinne, daß das *Rumpfinnere*, d. h. die stärker gebundenen Rumpfbahnen dadurch stärker in Mitleidenschaft gezogen werden, als bei der Beeinflussung durch das schwache und im Rumpfbereich homogene Feld einer Lichtwelle.

(Eingegangen 7. April 1925).

Zusatz bei der Korrektur am 29. Mai 1925.

Inzwischen hat A. Fowler in den Phil. Trans. (A) **225**. S. 1. 1925 (ausgegeben am 8. April 1925) eine ausführliche Abhandlung über die Spektren sämtlicher Ionisationsstufen des Si publiziert, in welcher folgende Außenbahnterme des mit Al II analogen Si III mitgeteilt sind; wir haben dazu die Polarisierbarkeit ausgerechnet und die *Linien*frequenz daneben geschrieben (von der Multiplizität ist abgesehen):

	Term	α'	Linienfrequenz
$(4\,f)$	60444,00	$-\,10{,}4$	$66649 = (3\,d) - (4\,f)$
$(5\,f)$	39584	$+\;\;1{,}1$	$87509 = (3\,d) - (5\,f)$
$(3\,d)$	127093,00	$+\,14{,}0$	$89786 = (2\,p) - (3\,d)$
$(4\,d)$	68438,0	$+\,10{,}6$	$148441 = (2\,p) - (4\,d)$

Am wertvollsten ist uns der *negative α'-Wert*. Er tritt hier schon im ersten Gliede der Bergmanntermserie auf, an einer Stelle, wo über die Zuordnung der Quantenzahlen kein Zweifel bestehen kann und wird von Fowler selbst in der Form eines *negativen Quantendefekts* notifiziert (Tab. VIII, S. 36 a. a. O.). Nach unserer Auffassung liegt die Erklärung in einer Resonanzfrequenz des Si III-*Rumpfes*, die etwas kleiner sein muß als 66649. Die wahre Resonanzfrequenz von Si IV („*D*-Linienpaar“) liegt nach Fowler bei 71740. Durch eine leichte Verstimmung in gleichem Sinn und von ähnlichem Betrag, wie wir sie beim Al II annehmen mußten, rückt die Resonanzstelle tatsächlich an den geforderten Platz.

5. *Über die Elektrisierung von Wasser, Schnee und anderen festen Substanzen durch feinste Zerstäubung;*

von K. Kähler und C. Dorno.

In diesen Annalen ist im Januarheft eine Experimentaluntersuchung von A. Stäger[1]) erschienen, die sich mit den elektrischen Vorgängen beim Zerstäuben von Schnee und von einigen anderen Körpern beschäftigt. Da Stägers Ergebnisse mit Versuchen, die der eine von uns[2]) veröffentlicht hat, und mit Anschauungen, die wir uns von diesem Vorgang gebildet hatten, in Widerspruch stehen, haben wir erneut Messungen unter möglichst einfachen Versuchsbedingungen ausgeführt. Da bei der Elektrisierung von feinem Staub[3]) zweifellos beide Elektrizitäten erzeugt werden, das eine Vorzeichen an den gröberen, das andere an den feinsten Teilchen, so muß versucht werden, diese beiden Vorzeichen nachzuweisen.

Wir brachten zu dem Zweck in Davos auf dem unteren Dache des physikalisch-meteorologischen Observatoriums an einer Stelle, die von dem oberen Dache teilweise überragt wird, und wo daher, wie ein Abtasten mit einem Poloniumkollektor zeigte, das natürliche Erdfeld sehr gering ist, einen kugelförmigen Faradayschen Käfig an (Radius 62 cm, Inhalt daher genau 1 cbm, Maschenweite des Netzes 1,5 cm). Dieser Käfig hatte einen doppelten Zweck:

---

1) A. Stäger, Ann. d. Phys. 76. 49. 1925.

2) K. Kahler, Meteorolog. Zeitschr. 39. 293. 1922.

3) Die Bezeichnung *Rudgeeffekt*, die Stäger für diese Erscheinung vorschlägt, erscheint uns unnötig und ungerecht. Die Wirkung ist schon lange vor Rudge bekannt gewesen und experimentell untersucht worden. Wenn man von einem Effekt sprechen will, dann kommt man, wie wir zeigen werden, mit dem *Lenardeffekt*, von Stäger *„Zerreißeffekt“* genannt, vollkommen aus.

I. In seinem Mittelpunkte konnte ein guter Poloniumkollektor (Aufladezeit etwa 18 Sekunden) angebracht werden, der durch die Hauswand hindurch mit einem **Wulfschen** Einfadenelektrometer verbunden war. Leitung und Elektrometer waren außerhalb des Käfigs elektrostatisch geschützt; die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 1 mm = 0,08 Volt, bei Ausschlägen $> \pm 10$ Volt ging der Faden aus dem Gesichtsfeld. Der Poloniumkollektor mißt nach der von Lord **Kelvin** angegebenen Methode die Raumladung im Innern des Käfigs.

II. Im Innern des Käfigs konnte auf seinem Grunde eine kreisrunde, etwa 800 qcm große Messingplatte auf drei Bernsteinklötzen isoliert aufgestellt und statt des Kollektors, der dann entfernt wurde, mit dem Elektrometer verbunden werden.

Beim Zerstäuben zeigt nach Berücksichtigung des durch die Raumladung der atmosphärischen Luft bewirkten Elektrometerausschlages Methode I den Überschuß der Ladung des einen Vorzeichens über das andere bei den im Raum schwebenden Teilchen an („Raumladungen"), Methode II dagegen den Überschuß des einen Vorzeichens über das andere bei den auf die Platte fallenden Teilchen („Eigenladungen").

Die Vorzüge der Anordnung lagen nicht nur in der praktischen Verbindung der Methode I und II, sondern auch in den Dimensionen, welche nach Wunsch mit großen und kleinen Substanzmengen zu operieren gestatteten, und vor allem auch im Innern des geräumigen Faradaykäfigs zu experimentieren erlaubten.

1. Die Wasserzerstäubung.

Wir gingen aus von der durch **Lenards** klassische Untersuchungen[1]) bekannten Zerstäubung des Wassers, und zwar benutzten wir das sehr reine Davoser Leitungswasser. Als Zerstäuber diente ein Glasgefäß mit Hartgummispitze, aus der beim Hineinblasen wolkenartig fein zerteilter Wasserstaub austrat. Wurde nun innerhalb des Käfigs (nur die Hartgummispitze ragte hinein) mit dieser Vorrichtung Wasserstaub erzeugt, so erhielten wir zunächst das überraschende Ergebnis, daß beide Meßmethoden I und II stets positive Ladungen anzeigten. Natürlich kommt bei Methode II die Aufprallwirkung der Tropfen auf die Platte hinzu. Wenn aber die Zerstäubung gut erfolgt, muß die Zerstäubungswirkung ausschlaggebend sein. Wir ersetzten nun den Hartgummizerstäuber durch eine kolbenpumpenartige Blumenspritze aus Messing. Hier gelang es bald, nach Methode I negative Raumladungen nachzuweisen, und zwar dadurch, daß außerhalb des Käfigs zerstäubt wurde und die feine Wasserwolke mit dem Wind in den Käfig zog. Auch Meßmethode II zeigte jetzt negative Eigenladungen an. Beim Zerstäuben im Käfig oder außen nahe am Käfig gingen bei beiden Meßmethoden die negativen Ladungen wieder in positive über. Doch gelang es nach Methode I durch Variation der Zerstäubung, indem wir den Strahl oberhalb des Kollektors im Käfig nach oben richteten und wiederholt ganz fein zerstäubten, auch negative Raumladungen zu erzeugen. Dagegen blieben beim Zerstäuben innerhalb des Käfigs die nach Methode II auf die Platte fallenden Tröpfchen fast stets positiv. Auch mit dem zuerst verwandten Hartgummizerstäuber gelang es jetzt, wenn weit außerhalb des Käfigs zerstäubt wurde, negative Raumladungen zu erzielen. Dagegen zeigte Methode II auch hier stets positive Eigenladungen.

---

[1]) **P. Lenard**, Wied. Ann. **46**. 584. 1892; Ann. d. Phys. **47**. 463. 1915; **65**. 629. 1921.

Die Versuche bestätigen also wieder die von Lenard gefundene Tatsache, daß beim Zerstäuben („Zerblasen“ nach Lenard) des Wassers die größeren Tropfen positive, der fein verteilte Wasserstaub dagegen negative Ladungen tragen. Unsere Messungen zeigen aber wohl zur Genüge, wie vorsichtig man bei der Deutung von Zerstäubungsversuchen sein muß.

2. Versuche mit Schnee.

Anfang März 1925 wurde Schnee, der nachts gefallen war und eine Temperatur von etwas unter 0° hatte, mit einer Holzschaufel von außen gegen den Drahtkäfig geworfen, so daß er durch die Maschen des Käfigs nach innen gelangte. Das Meßergebnis war zuerst eindeutig: Methode I zeigte stets starke negative, Methode II starke positive Ladungen, also die feineren Teilchen waren negativ, die gröberen positiv. Eine Variation des Versuches gab aber auch nach diesem rohen Verfahren Änderung der Vorzeichen. So hing das Vorzeichen nach

Methode II ganz davon ab, in welcher Höhe der Schnee geworfen wurde und wie der Schnee in das Innere gelangte. Wenn der Käfig unten in breiter Front getroffen wurde, war die Eigenladung meistens negativ, vermutlich, weil dann die positiven Ladungen zurückgehalten wurden oder seitlich zu Boden fielen. Natürlich unterliegt dieses Verfahren dem Einwande, daß durch den Anprall an das Gitter neue Elektrisierung, unter Umständen anderen Vorzeichens, hervorgerufen wird („Gittereffekt“ nach Stäger). Deswegen wurden die Versuche am 12. und 13. März, zwei sehr kalten Tagen, in anderer Weise wiederholt. Es wurde etwas Pulverschnee, der neu gefallen war und eine Temperatur von wenigstens —15° hatte, von der Oberfläche der Schneedecke vorsichtig auf ein Stück Pappe gebracht und dann als Schneewolke mit dem Munde in den Käfig geblasen oder auch nur hineingeschüttet. Dabei zeigte Methode I stets große negative Raumladungen an, ganz gleich, ob die Wolke im Käfig (eine kleine Türe wurde zu diesem Zwecke in Spaltbreite geöffnet) oder außerhalb des Gitters erzeugt wurde. Ein Einfluß des Gitters bestand also nicht. Wenn dagegen Schnee aus dem Innern der Schneedecke verwandt wurde, dann traten auch positive Raumladungen auf. Dieser Schnee war etliche Grade wärmer und weit gröber als der feinkörnige Pulverschnee der Oberfläche, die aus ihm erzeugte Schneewolke auch dem Augenschein nach lange nicht so zart als die aus dem Oberflächenschnee gewonnene. Dieser Versuch wurde an mehreren Tagen vor- und nachmittags wiederholt, stets mit demselben Ergebnis. Nach Meßmethode II traten fast stets positive Eigenladungen auf, nur bei dem Oberflächenschnee (Pulverschnee) konnte wohl plötzlich auch ein negativer Ausschlag vorkommen. Ein Einfluß des Gitters war wieder nicht zu spüren. Als Beispiel für die negative Eigenladung sei folgendes erwähnt: Innerhalb des Käfigs wurde eine kleine, aber starke Schneewolke vom Oberflächenschnee erzeugt. Dabei ging der Faden anfangs einen kurzen Augenblick nach minus, um dann sofort etwa die 20fache +-Ladung anzuzeigen. Die positive Ladung blieb dann konstant. Die kurze negative Anfangsladung erklärt sich wahrscheinlich daraus, daß einige der leichteren negativen Teilchen zuerst auf die Platte gefallen sind.

Was wir hier mit dem Oberflächenschnee künstlich ausführten, wurde einmal durch einen plötzlichen Windstoß auf natürliche Weise erzeugt. Die Messung nach Methode I ergab dabei sehr starke negative Raumladungen des so aufgewirbelten Schnees, Raumladungen, die den Meßbereich des Elektrometers überschritten, also größer als 5 elektrostatische Einheiten im Kubikmeter waren.

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß die Elektrisierung des Schnees durch Aufwirbeln oder Zerstäuben genau die gleiche ist als bei der Lenard-(Wasserfall-)Wirkung reinen Wassers: Die gröberen Teilchen nehmen positive, der ganz feine Schneestaub nimmt negative Ladung an. Damit ist das Meßergebnis von Stäger, der genau das Umgekehrte zu finden glaubt, widerlegt.

8. Versuche mit anderen Substanzen.

Außer Wasser und Schnee wurde eine große Anzahl anderer Substanzen auf die mit feinster Zerstäubung verbundene Elektrisierung untersucht. Wir bedienten uns zur Erzeugung der Staubwolke zweier Methoden, zwischen denen sich qualitativ nie ein Unterschied zeigte: Entweder wurde durch einen Gummiball mit Holzspitze zerstäubt oder von einem Papp- oder Porzellanteller geblasen. Bei dem Zerblasen vom Teller war die Zerstäubung fast stets besser als bei der vom Gummiball erzeugten Wolke. Die Elektrisierung war meistens so stark, daß wir, um den Elektrometerfaden nicht zu gefährden, mit großer Vorsicht zu Werke gehen mußten und nur recht kleine Staubwolken entstehen ließen.

a) Maismehl. Feines, weißes Maismehl gab stets, ganz gleich, wie es zerstäubt und ob die Wolke außerhalb oder innerhalb des Käfigs erzeugt wurde, nach beiden Meßmethoden I und II starke negative Ladungen. Es ist also hier ähnlich wie anfangs beim Wasserzerstäuber. Da es nicht gelang, das positive Vorzeichen durch Änderung der Versuchsbedingungen nachzuweisen, nahmen wir statt des weißen ein gröberes gelbes Maismehl. Hier kehrte sich das Vorzeichen um: Methode I und II lieferten positive Ladungen, und es war jetzt schwer, das negative Zeichen zu gewinnen. Bei einigen Versuchen mit dem Gummiball, der außerhalb des Käfigs so betätigt wurde, daß die Wolke in den Käfig zog, glückte es aber, nach Methode I negative Raumladungen nachzuweisen.

b) Zucker. Feiner, weißer Puderzucker verhielt sich ebenso wie das weiße Maismehl, gröberer Kristallzucker wie das gelbe. Nachdem beide Zuckersorten eine Woche lang in Tüten im Zimmer gestanden hatten, lieferte jetzt nicht nur der gröbere, sondern auch der feine Zucker positive Ladungen. Als dieser feine Puderzucker aber gesiebt und auf diese Art wieder verfeinert war, gab er zwar mit dem Gummiball noch positive, dagegen beim Zerblasen vom Pappteller negative Raumladungen (Methode I). Neu gekaufter Puderzucker, der etwas klumpig war, hatte ebenfalls positive Ladungen. Als dieser Zucker jedoch außerhalb des Käfigs heftig vom Teller zerblasen wurde, zeigten beide Meßmethoden I und II negative Ladungen an.

Maismehl und Zucker geben also um so eher negative Ladungen, je feiner verteilt sie sind, ganz entsprechend den Vorgängen beim Wasser und Schnee.

c) Sand, Asche und Zimmerstaub. Asche von Braunkohlen, die vom Teller geblasen wurde, erbrachte nach Meßmethode I starke negative Raumladungen, desgleichen Zimmerstaub, der sich in feiner Schicht auf einer Konsole niedergeschlagen hatte und von ihr in den Käfig geblasen wurde. Dabei war es wieder gleich, ob die Staubwolke außerhalb oder innerhalb des Käfigs erzeugt wurde. Seifensand gab ebenfalls negative Raumladungen, aber, offenbar weil er gröber war, weit kleinere als Asche und Zimmerstaub. Auch Meßmethode II lieferte meist negative Eigenladungen. Hier gelang es aber, beim Seifensand auch positive Ladungen zu bekommen. So trat bei einem Versuch anfangs eine schwächere negative, dann sofort eine positive Ladung auf, die dann konstant blieb. Zuerst fielen offenbar die voranfliegenden leichteren negativen, dann die schwereren positiven Teilchen auf die Meßplatte.

d) Kartoffelmehl, ein schon von Ansehen äußerst zartes Mehl, lieferte bei allen Versuchen (Methode I und II) starke negative Ladungen.

e) Schwefelblumen. Der feine, gelbe Schwefelstaub gab stets starke negative Ladungen nach beiden Meßmethoden. Auch wenn die Wolke außerhalb des Käfigs erzeugt wurde und erst nach einigen Sekunden in den Käfig zog, waren die Ausschläge noch recht stark. Lagen die negativ geladenen Teilchen auf der Meßplatte (Meßmethode II), dann genügte schon der leiseste Luftzug, um sie wieder aufzuwirbeln, wodurch die negative Ladung der Platte dann ruckweise geringer wurde. Bei einem Versuch (Zerstäuben außerhalb des Käfigs, Meßmethode II) trat einmal deutlich eine positive Ladung auf: Zuerst war das Vorzeichen negativ, um dann deutlich positiv zu werden. Bei weiterem Zerstäuben überwog wieder das negative Zeichen. Es ist uns nicht geglückt, wie **Stäger**, mit Schwefelblumen ein positives Raumpotential zu erzeugen. Wir halten **Stägers** Schluß, daß bei den Schwefelblumen die gröberen Teilchen negativ, die feineren positiv sind, daher nicht für richtig, glauben vielmehr, daß auch hier, wie bei den meisten anderen von uns untersuchten Staubarten, die Vorzeichen umgekehrt sind.

f) **Insektenpulver.** Das von uns benutzte feine Pulver bestand (nach Auskunft des Apothekers) aus zermahlenen Dalmatiner Blüten. Auch hier war die Elektrisierung meistens sehr stark negativ. Es gelang aber durch Blasen vom Teller oder aus der Tüte heraus, nach beiden Meßmethoden I und II positive Ausschläge, sogar starke positive Werte zu erhalten, und zwar dem Augenschein nach stets dann, wenn die erzeugte Wolke derb war. Der Gummiball lieferte stets negative Ladungen.

g) **Reismehl.** Reismehl gab, vom Pappteller geblasen oder mit dem Gummiball zerstäubt, nach Meßmethode I stets positive Raumladungen. Bei vorsichtigem Zerblasen von einem Porzellanteller im Innern des Käfigs glückte es einmal, auch eine negative Raumladung zu erhalten. Eine auf die gleiche Weise außerhalb des Käfigs erzeugte Wolke lieferte zuerst einen negativen, dann einen starken positiven Wert. Auch hier hatte es also den Anschein, als ob (entgegen **Stägers** Befund) die kleinen Teilchen negativ, die größeren positiv seien.

h) **Weizen- und Roggenmehl.** Alle von uns untersuchten Mehlsorten, allerfeinstes amerikanisches Weizenmehl, Vollmehl, gröberes Weizenmehl, Roggenmehl, gaben stets nach allen Beobachtungsmethoden, wie wir die Versuche auch variierten, starke positive Raum- und Eigenladungen. Selbst feine

Mehlwolken, die in großer Entfernung zerstäubt waren und nur in Spuren in den Käfig drangen, zeigten deutlich das positive Zeichen. Auch ein Sieben oder tagelanges Trocknen des Mehls änderte daran nichts.

Aus unseren Versuchen geht hervor, daß in den meisten Fällen der äußerst feine Staub negativ geladen ist, daß also die Zerstäubung ebenso vor sich geht wie bei der Wasserfall- oder Lenardwirkung des Wassers. Man ist also berechtigt, auch bei festen Substanzen von einer Lenardwirkung zu sprechen. Die Elektrisierung erfolgt durch eine mechanische Trennung einer elektrischen Doppelschicht, die in der Oberfläche des Körpers liegt, mit der negativen Schicht nach außen und die aus Bestandteilen des Körpers selber besteht. Die von uns gefundenen Abweichungen von der Grundregel (kleinste Teilchen negativ, größere positiv) sind vielleicht nur scheinbar, wenn es auch durchaus möglich ist, daß bei manchen Substanzen sich die Vorzeichen umkehren, die positive Schicht also nach außen liegt. Kürzlich hat Lenard[1]) gezeigt, daß man bei reinem Wasser um so mehr positive Träger im Verhältnis zu den negativen erhält, je mehr man vom Tropfenauffall (Strahl) zum Zerstäuben übergeht. Er deutet das als ein Ergebnis der Influenzwirkung von seiten der primär gebildeten negativen Träger, ausgeübt auf die zerstäubende Wasseroberfläche, wodurch die Anzahl der ursprünglich durch das Zerreißen der Doppelschicht entstandenen primären positiven Träger vermehrt wird.

Eine zweite Möglichkeit, das Neuerzeugen von positiven Trägern zu erklären, liegt in der von Beyersdorfer[2]) begründeten Annahme, daß der feinste Staub — es handelt sich ja um Teilchen vom Durchmesser 10^{-7} bis 10^{-6} cm — in hohem Maße die Fähigkeit hat, aus Luft Sauerstoff zu adsorbieren. Vielleicht ist mit dieser Adsorption eine Ladungsänderung verbunden: Das negative Teilchen wird positiv. Beide Annahmen, die Influenzwirkung und die Adsorption, führen zu

---

1) P. Lenard u. F. Schmidt, Achter Tätigkeitsbericht des Radiologischen Instituts der Universität Heidelberg, Zeitschr. f. Techn. Phys. 6. 88. 1925.

2) P. Beyersdorfer, Ber. d. Deutschen Chem. Gesellschaft 55. 2595. 1922.

der Folgerung, daß die anfangs bei der feinen Zerstäubung überwiegenden negativen Ladungen bei äußerst feiner Zerstäubung wieder mehr in positive übergehen, wodurch sich dann der bekanntlich sehr explosive Charakter dieses Staubes erklären würde. Es ist bemerkenswert, daß von uns positive Ladungen hauptsächlich bei Weizen- und Roggenmehl und bei Kristallzucker gefunden worden sind, welche die häufigsten und katastrophalsten Explosionen auslösen. Man sollte eigentlich von vornherein annehmen dürfen, daß die elektrisierende Wirkung des Zerblasens bei amorphen Körpern größer sei als bei Wasser, denn sie hängt bei gleich weit geführter Zerstäubung von der Oberflächengröße und den Molekularkräften ab, beide aber sind bei festen Körpern mit rauher Oberfläche größer als beim flüssigen Wasser und um so größer, je poröser die Oberfläche ist (Schnee, Kristallzucker, Kohle); die Zerstäubung wird sich mit um so geringerem Kräfteaufwand durchführen lassen, je trockener die Substanzen sind.

4. Ein Versuch über die Elektrisierung beim Verdampfen von Wasser.

Auch heute noch tauchen Stimmen auf, die eine Elektrisierung des Wasserdampfes bei seiner Bildung aus dem Wasser für möglich halten, trotzdem schon vor Jahrzehnten zuerst Blake[1]), dann Sohncke[2]) und zuletzt Schwalbe[3]) gezeigt haben, daß der Dampf aus unelektrischem und elektrischem Wasser unelektrisch ist. Wir machten daher folgenden Versuch: Bei Messungen nach Methode 1 wurde ein großer Topf, der mit siedend heißem Wasser gefüllt war, mit fest verschlossenem Deckel im Innern des Drahtkäfigs aufgestellt. Dadurch wurde die natürliche positive Raumladung des Käfigs um ein Geringes, etwa 3 Proz., vermindert. Nun wurde der Deckel abgenommen, so daß jetzt große Wolken von Wasserdampf den Meßraum erfüllten. Die Raumladung nahm wieder um ein Geringes, kaum 2 Proz. ab, was wie bei den 3 Proz. durch mechanisches Verdrängen von Luftladungen erklärbar ist.

---

1) L. J. Blake, Wied. Ann. 19. 518. 1883.

2) L. Sohncke, Wied. Ann. 34. 925. 1888.

3) G. Schwalbe, Wied. Ann. 58. 500. 1896; Ann. d. Phys. 1. 294. 1900.

Auch wenn der Topf seitlich außerhalb des Käfigs so aufgestellt wurde, daß die Wasserdampfschwaden durch den Käfig hindurchzogen, so trat so gut wie keine merkliche Änderung der Raumladung ein. Auch diese Versuche sprechen also dafür, daß mit dem Verdampfungsprozeß beim Wasser keinerlei Elektrisierung verbunden ist.

5. Versuche über Beeinflussung der Raumladung durch Ionisierung.

Schließlich untersuchten wir die Raumladung der im Käfig enthaltenen natürlichen Luft bei Zufuhr freier Träger oder Elektronen. Wir wählten zu diesem Zwecke zunächst einen sogenannten Elektro-Strahlofen mit parabolischem Spiegel von 40 cm Durchmesser, geliefert von der Lichttherapie-G. m. b. H. Gießen. Die stets erst allmählich eintretende und sich in 15 bis 30 Sekunden verlierende Wirkung war, wie bei diesem starken Strahler nicht anders zu erwarten, so erheblich, daß wir den Elektrometerfaden oft schleunigst durch Erdung schützen mußten; sie war dieselbe, gleichgültig, ob die Ionisierung von außen durch das Gitter oder unmittelbar durch die Öffnung des Türspaltes geschah. Eine dreistäbige Nernstlampe wirkte in gleichem Sinne, wenn auch sehr viel weniger intensiv. Gegen unser Erwarten fand in beiden Fällen eine Vermehrung der positiven Raumladung statt; die Temperatur beider Strahler liegt wohl noch zu niedrig, als daß sie überwiegend Elektronen emittieren könnten.

Potsdam und Davos, April 1925.

(Eingegangen 28. April 1925.)

---

6. *Phasendifferenzmessungen an dünnen, durch Kathodenzerstäubung hergestellten Silber- und Kupferschichten;*

von Johann Richter.

(Auszug aus der Leipziger Dissertation.)

Einleitung.

Phasendifferenzmessungen bei Reflexion des Lichtes an Metallschichten sind oft angestellt worden (vgl. die Literaturangaben 1 bis 15). Fand man schon für dicke, massive Metallschichten häufig untereinander abweichende Werte, so scheiterten die Untersuchungen der dünnen Metallschichten stets an der schwierigen Herstellung dünner reiner Schichten. Infolgedessen ist natürlich auch kaum eine Übereinstimmung mit den von der Theorie geforderten Werten gefunden worden. Nachdem es im hiesigen Institut gelungen war, chemisch reine einwandfreie Metallschichten herzustellen (16), erschien es wünschenswert, die Untersuchung der Phasendifferenzen an Metallspiegeln nochmals in Angriff zu nehmen.

Vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb mit der Aufgabe, die absoluten Phasendifferenzen für Silber und Kupfer in Abhängigkeit von der Schichtdicke experimentell festzustellen und mit den aus der Theorie sich ergebenden Werten zu vergleichen. Die Metallschichten selbst sind mittels der Kathodenzerstäubung hergestellt worden.

Berechnung der Phasendifferenzen aus der elektromagnetischen Lichttheorie.

Die Phasenänderungen des Lichtes bei der Metallreflexion sind vor allem von P. Drude (10b) theoretisch untersucht worden. Dessen Ausführung liegt dabei die elektromagnetische Lichttheorie zugrunde. Drude berechnete zunächst die Phasenänderung bei einer Schichtenfolge von vier absorbierenden Stoffen. Wurden nur 3 verschiedene Schichten angenommen, von denen allein die mittlere ein absorbierendes Medium sein sollte, so vereinfachte sich jene allgemeine Formel sehr. Waren, wie bei den ausgeführten Versuchen der vorliegenden Arbeit, die

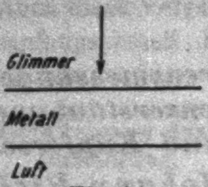


Fig. 1.

drei Schichten Glimmer, Metall, Luft (vgl. Fig. 1), so bekam die Formel folgendes Aussehen:

$$\operatorname{tg}\delta = 2\,\mathrm{N}\cdot\frac{k\,[K^2((n+1)^2+k^2)-((n-1)^2+k^2)] - 2\,n\,K\,[2\,k\,c+s\,(n^2+k^2-1)]}{[N^2-(n^2+k^2)]\,\{K^2[(n+1)^2+k^2]+[(n-1)^2+k^2]\}+[N^2+(n^2+k^2)]\cdot 2\,K\cdot[c\,(n^2+k^2-1)-2\,s\,k)}$$

In dieser Formel bedeuten:

δ = Phasenänderung des Lichtes,
N = Brechungsexponent für Glimmer,
n = reeller Brechungsexponent für Metall,
$k = n\cdot\varkappa$ = Absorptionskoeffizient für Metall,
d = Dicke der Metallschicht,
λ = Wellenlänge des Lichtes in Luft,
Brechungsexponent der Luft = 1.

$$\sigma = \frac{4\pi d}{\lambda},\quad K = e^{\sigma k},\quad c = \cos(\sigma\cdot n),\quad s = \sin(\sigma\cdot n).$$

Zur gleichen Formel gelangte ich auf einem etwas anderen Wege wie Drude.

Obige Formel wurde für Silber und Kupfer ausgewertet. Die Dicken betrugen hierbei: 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 $\mu\mu$. Als optische Konstanten wurden die von Lauch (16) für $\lambda = 546\ \mu\mu$ und $\lambda = 578\ \mu\mu$ und von Drude (17) für $\lambda = 589\ \mu\mu$ festgesetzten Werte benutzt. Hierbei ist zu beachten: Die optischen Konstanten Drudes sind durch Messungen an massiven Metallen erhalten worden im Gegensatz zu den von Lauch an kathodisch hergestellten Schichten gewonnenen Werten. Bei Drude ist deshalb vor allem der Absorptionskoeffizient k infolge des festeren Gefüges der Metallteile größer als bei Lauch, dessen Metallteile durch die

Kathodenzerstäubung eine Auflockerung aufwiesen. Da in der vorliegenden Arbeit ebenfalls nur solche aufgelockerte Schichten benutzt wurden, so werden sich die während der Arbeit ausgeführten Messungen auch besser den mit den Lauchschen Werten berechneten Phasendifferenzen anpassen als den mit Drudes Konstanten erfolgten Berechnungen. Als Brechungsexponenten für Glimmer wurden die von Pulfrich (18) veröffentlichten Zahlen angewandt. Die berechneten Phasendifferenzen δ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1.

Silber:

Dicke in μμ	Wellenlängen = 546 μμ	578 μμ	589 μμ
2	0,080	0,097	0,097
5	0,168	0,189	0,193
10	0,243	0,258	0,268
20	0,305	0,315	0,330
30	0,330	0,339	0,353
40	0,341	0,349	0,362
50	0,345	0,354	0,367
60	0,348	0,357	0,368
70	0,350	0,358	0,369
80	0,350	0,358	—
90	0,350	0,358	0,370
100	0,350	0,358	—

Kupfer:

Dicke in μμ	Wellenlängen = 546 νμ	578 μμ	589 μμ
2	0,053	0,054	0,056
5	0,144	0.133	0,137
10	0,247	0 217	0,231
20	0,310	0,283	0,296
30	0,328	0,306	0,318
40	0 333	0,317	0,327
50	0,334	0,322	0,331
60	0,333	0,325	0,333
70	0,332	0,326	0,333
80	0,329	0 326	—
90	0,330	0,326	0,333
100	0,330	0,326	—

Der zur Herstellung der Metallschicht dienende Apparat.

Die Herstellung der Metallschichten geschah durch kathodische Zerstäubung. Der von Lauch in den Ann. d. Phys. 74. S. 56—58. 1924 angegebenen Zerstäubungsanlage war bei vorliegenden Untersuchungen der Niesesche Wasserstoffentwicklungsapparat (19) unmittelbar angeschlossen. Ferner befand sich noch vor diesem ein größeres Phosphorpentoxyd enthaltendes Gefäß, das von der Anlage durch einen Hahn abgeschlossen werden konnte und zum Trocknen des Wasserstoffes diente, bevor dieser in das Zerstäubungsgefäß geleitet wurde. Die gesamte Apparatur konnte bis an einen Hahn, der die Natronlauge des Entwicklungsapparates von der Anlage fernhielt, evakuiert werden. Als Fett zur Dichtung der Hähne und Schliffe der Anlage hat sich zähes Ramsayfett der Firma

Leybolds Nachf. Köln sehr gut bewährt. Bei den Messungen wurden frisch gefettete Schliffe wegen der anfangs immer entstehenden Fettdämpfe vermieden. Diese mußten deshalb stets erst längere Zeit abgepumpt werden. Je öfter das Fett benutzt worden war, um so bessere Ergebnisse erzielte man damit. Die Kathoden, entweder aus Silber oder chemisch reinem Elektrolytkupfer, waren kreisförmige Platten von etwa 6 cm Durchmesser und 1—2 mm Stärke. Die Silber- und Kupferkathoden hatten bei den Messungen nie den typischen Metallglanz, sondern immer ein mattweißes bzw. mattes kupferrotes Aussehen. Bei dieser Farbe wurden stets die besten Ergebnisse erhalten. Jene Beschaffenheit wurde dadurch erzielt, daß nach dem Abschmirgeln der Kathode diese in einer Wasserstoffatmosphäre im Zerstäubungsgefäß durch große hindurchgeleitete Stromstärken auf sehr hohe Temperaturen gebracht wurde, und sie sich dann langsam wieder abkühlte. Bei Anwesenheit von Luft im Zerstäubungsgefäß mißlang jene Darstellung stets. Deshalb wurde auch das oft von anderer Seite empfohlene Ausglühen der Kathode in Luft, selbst unter Anwendung der Wasserstofflamme vermieden, weil beim Abkühlen der erhitzten Metalle doch Verbindungen mit Luftbestandteilen einzutreten schienen, wie die Ergebnisse zeigten, die man mit den auf letztere Art behandelten Kathoden erhielt. Letztere Ausführung bezog sich vor allem auf Silber; denn bei Kupfer ergab sich das Vermeiden einer Erhitzung in Luft wegen sofort eintretender sichtbarer Oxydation von selbst.

Unterhalb der Kathode in etwa 3 cm Entfernung befanden sich auf einem eingebauten Glastisch die zu bestäubenden Glimmerblättchen. Damit ein metallfreies Stück auf der Lamelle entstand, war über das Glimmerblättchen noch ein etwa 1 cm breiter Deckglasstreifen gelegt. Vor der eigentlichen Herstellung der Spiegel wurde auf ein über Glimmerblättchen und Deckglas gelegtes größeres Glimmerstück zerstäubt, das mit einem Stück Eisen fest verbunden war und so von außen mittels Magnetes weggezogen werden konnte. Der Gleichstrom zur Zerstäubung wurde zwei hintereinander geschalteten Hochspannungsdynamomaschinen entnommen, die zusammen maximal 10000 Volt lieferten. Die Spannung an den Elektroden war gewöhnlich 800—1500 Volt und 30—40 Mill. Amp. Durchschnittlich betrug das Vakuum 0,2 mm.

Vor der Zerstäubung wurde die gesamte Anlage mindestens dreimal mit dem dem Entwicklungsgefäß unmittelbar entnommenen Wasserstoff durchspült und dann zunächst 2—3 Minuten auf das eisenbeschwerte Glimmerstück zerstäubt. Nach einiger Zeit, währenddes die Kathode sich wieder abkühlen konnte, begann die eigentliche Zerstäubung. Sie dauerte je nach der Stärke der herzustellenden Metallschichten 20 Sekunden bis 12 Minuten. Nach 2—3 Minuten wurde die Zerstäubung zwecks Abkühlung immer längere Zeit unterbrochen.

Der beim Zerstäuben benutzte Wasserstoff war der reinste, der in den großen benötigten Mengen zur Verfügung stand. Er war aber nicht absolut rein, wie dies Niese daraus folgerte, daß er, spektral untersucht, keine Sauerstofflinien zeigte. Es wurde vielmehr bei den Versuchen dieser Arbeit beobachtet, daß dieser Wasserstoff, mit Sauerstoff bis etwa 15 Proz. verunreinigt, bei den von Niese angewandten Methoden keine Sauerstofflinie aufweist, wie es ähnlich auch von Lewis (20) gefunden wurde. Über die Intensität der Sauerstofflinien vergleiche man ferner Kayser-Konen (21). Der aus dem Nieseschem Gefäß unmittelbar entnommene Wasserstoff enthielt zufolge Messungen mit Pyrogallollösung (22), die den im Wasserstoff enthaltenen Sauerstoff absorbierte, noch bis fast 1 Proz. Sauerstoff.

Die optische Apparatur.

Zur Messung der Phasendifferenzen diente die von Wernicke (5a) zuerst angewandte Methode. Die hier benutzte Anordnung, gegenüber der Wernickeschen etwas abgeändert, geht aus Fig. 2 hervor. Es bedeuten *F* = Faden einer Nernstlampe, L_1 und L_2 = Linsen, *Me* = den zu untersuchenden Metall-

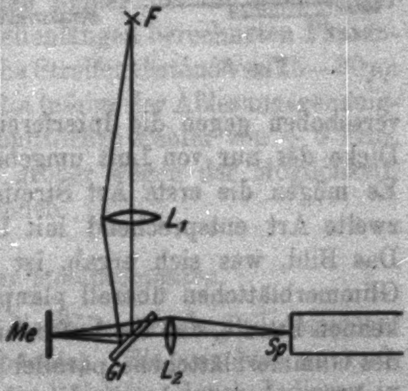


Fig. 2.

spiegel, *Gl* = Glasplatte, die mit einfallendem Lichtstrahl einen Winkel von 45° bildet, *Sp* = symmetrischer Präzisionsdoppelspalt eines Steinheilschen Prismenspektrographen mit Rutherfordprisma.

Die Kreisteilung des Spektrographen war mittels der Hg- und He-Linien und der Interferenzstreifen eines planparallelen Glimmerblättchens auf Wellenlängen geeicht. Innerhalb des Intervalles von 685 $\mu\mu$ bis 495 $\mu\mu$ waren aus 25 Glimmer-Interferenzstreifen und Spektrallinien 1196 Punkte, die in einer Eichtabelle zusammengestellt waren, interpoliert worden. Man konnte infolge der nicht linearen Dispersion des Prismas für $\lambda = 500\ \mu\mu$ auf 0,09 $\mu\mu$ und für $\lambda = 680\ \mu\mu$ auf 0,28 $\mu\mu$ genau ablesen.

Die Formel zur Messung der Phasendifferenzen und der Genauigkeitsgrad der Messungen.

Genau wie bei **Wernicke** (5a) wurden die Interferenzstreifen durch dünne, durchsichtige planparallele Glimmerspaltstücke erzeugt. War die eine Hälfte der Rückseite des Blättchens mit Metall belegt (vgl. Fig. 3), so waren die Interferenzstreifen in der entsprechenden Hälfte des Gesichtsfeldes verschoben gegen die Interferenzstreifen, die allein durch die Dicke des nur von Luft umgebenen Blättchens bedingt waren. Es mögen die erste Art Streifen kurz mit Metallstreifen, die zweite Art entsprechend mit Luftstreifen bezeichnet werden. Das Bild, was sich ergab, ist in Fig. 4 dargestellt. Da das Glimmerblättchen überall planparallel war, was man daran erkennen konnte, daß die Luftinterferenzen sich beim Verschieben des Glimmerblättchens parallel zu seiner Oberfläche nicht veränderten, konnte also die Verschiebung der Metallstreifen gegen die Luftstreifen allein durch den am Metall stattfindenden Phasensprung des Lichtes hervorgerufen worden sein. Kannte man die Ordnungszahl *n* der Streifen von der zugehörigen

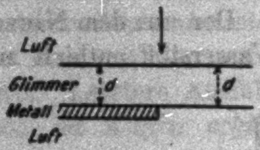


Fig. 3.

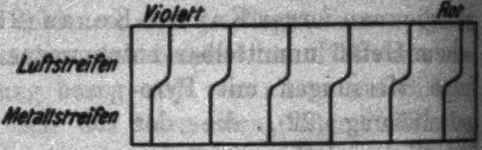


Fig. 4.

Wellenlänge λ_n' im Glimmer, so war die Dicke d des Blättchens bestimmt nach der Beziehung:

$$2d = n \cdot \lambda_n'.$$

Für den zwischen dem $n$ten und $(n+1)$ten Luftstreifen liegenden Metallstreifen mit dem Index n, $n+1$ galt entsprechend, wenn $\delta_{n,\,n+1}$ die zum Metallstreifen gehörige Phasendifferenz bedeutet:

$$2d = n \cdot \lambda'_{n,\,n+1} + \delta_{n,\,n+1} \cdot \lambda'_{n,\,n+1}.$$

Hieraus folgt:

$$\delta_{n,\,n+1} = \frac{\lambda_n' - \lambda_n'{}_{,\,n+1}}{\lambda_n' - \lambda_n'{}_{+1}} \cdot \frac{\lambda_n'{}_{+1}}{\lambda'_{n,\,n+1}}.$$

Sind die Brechungsexponenten zweier aufeinanderfolgender Streifen sehr wenig voneinander verschieden, was bei Glimmer der Fall ist, so kann ohne merklichen Fehler die entsprechende Wellenlänge λ in Luft gesetzt werden:

$$\delta_{n,\,n+1} = \frac{\lambda_n - \lambda_{n,\,n+1}}{\lambda_n - \lambda_{n+1}} \cdot \frac{\lambda_{n+1}}{\lambda_{n,\,n+1}}.$$

Vergleiche hierzu Walbott (13).

Nach dieser Gleichung wurden sämtliche in der Arbeit gemessenen Phasendifferenzen bestimmt.

Der Genauigkeitsgrad der Teilkreisablesungen für die Wellenlängen bedingte auch den Fehler für die nach obiger Formel aus den abgelesenen Wellenlängen berechneten Phasendifferenzen. Der durchschnittliche Streifenabstand von 25—30 $\mu\mu$ bei den Versuchen bedingte im Rot infolge der Ablesungsgenauigkeit von 0,28 $\mu\mu$ einen durchschnittlichen Fehler von ± 5 Proz. Im Grün war die Genauigkeit größer wegen der Möglichkeit, auf etwa 0,1 $\mu\mu$ ablesen zu können.

Dickenmessung der Metallschichten.

Zur Dickenmessung wurde die Wienersche (8) Interferenzmethode für dünne Schichten benutzt. Sie war hier anwendbar, weil beide Metalle, Silber und Kupfer, durch Jodieren in durchsichtige Körper mit normaler Phasenänderung übergeführt werden konnten. Die für die Dickenmessung geltenden Beziehungen sind in der angeführten Arbeit zusammengestellt. Die zur jodierten Schicht gehörige Metallschicht wurde nach der von Fizeau (23) aufgestellten Formel gefunden. Sämtliche Dicken wurden nach der angeführten Methode im Gesamtspektrum gemessen. Die Unterschiede der Dickenmessungen betrugen durchschnittlich 4 Proz.

Angaben über die Vorbehandlung des Glimmers.

Da Versuche mit dünnen Glaslamellen fehlschlugen, weil diese in Dicken von einigen μ nicht planparallel zu bekommen waren, so wurde zu dem weniger sauberen Glimmer gegriffen. Es wurden Spaltstücke in der Größenordnung von 2,65 μ bis etwa 11 μ Dicke benutzt. Um die Reinheit der Spiegel zu steigern, mußte der Glimmer vorbehandelt werden, da an ihm haftende Verunreinigungen sonst das niedergeschlagene Metall chemisch und infolgedessen auch optisch verändern konnten. Bei diesen Voruntersuchungen wurden nur Silberspiegel verwandt. Chemisch reines Silber zeigt nämlich, wie aus den Untersuchungen S. 93 hervorgeht, in der Durchsicht stets die blaue Farbe, wohingegen schon bei ganz geringen Verunreinigungen des Silbers die Farbe ins Violett, Rot und sogar Braun umschlägt.

Frische Spaltstücke, ferner mehrere Stunden in Luft oder Wasserstoff auf etwa 450° C. erhitzte Glimmerstücke, selbst im Vakuum einer Wasserstoffatmosphäre mittels Heizwiderstandes erhitzte Glimmerblättchen und auch kürzere Zeit mit Säuren behandelte Lamellen zeigten frühestens nach 60 Sekunden Bestäubung die blaue Farbe des Silbers. Auch durch Erhitzen von violetten Spiegeln erlangte ich nie die blaue Farbe. Legte ich hingegen die Glimmerblättchen mehrere Tage in konzentrierte Salpetersäure, so zeigten die dann mit destilliertem Wasser gereinigten und getrockneten Spaltstücke schon nach 30 Sekunden Bestäubung die blaue Farbe des Silbers.

Meßergebnisse.

Es wurden etwa je 50 Silber- und Kupferspiegel untersucht. In den Tab. 2 und 3 sind sämtliche auf die im vorhergehenden Abschnitt angegebene Art mit konzentrierter Salpetersäure vorbehandelten Spiegel angeführt.

Tabelle 2.

Silberspiegel.

1	2	3	4	5	6
rot	blaurot	2,3	0,390	0,335	0,315
violett u. rot	violett	—	0,490	0 555	0,575
violett	blau	6,3	0,390	0,420	0,430
violett	blau	11,5	0,385	0,440	0,455
rot	violettrot	2,0	0,380	0,310	0,290
rot	braun	12,2	0,490	0,475	0,470
violett	blau	9,9	0,390	0,415	0,420
"	"	12,2	0,295	0,340	0,360
"	"	9,2	0,285	0,315	0,325
"	"	16,4	0,270	0,280	0,285
"	"	15,5	0,370	0,380	0,385
"	"	16,5	0,345	0,350	0,355
"	"	18,5	0,305	0,315	0,320
"	"	22,0	0,315	0,325	0,330
"	"	14,8	0,250	0,260	0,265
"	"	68,9	0,390	0.410	0,415
"	"	38,4	0,330	0,335	0,340
"	"	68,3	0,360	0,370	0,380
"	"	56,2	0,350	0,365	0,370
"	"	146,2	0,370	0,385	0,390

Tabelle 3.

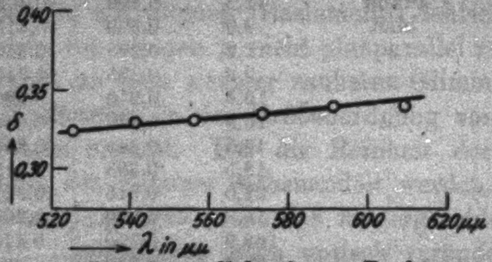
Kupferspiegel.

1	2	3	4	5	6
rot	gelbgrün	0,2	0,055	0,040	0,035
violett	grün	2,8	0,050	0,170	0,210
"	"	11,1	0,320	0.280	0,280
"	"	7,6	0,330	0,315	0,310
"	"	5,5	0,040	0,110	0,140
"	"	11,3	0,270	0,200	0,195
"	"	13,2	0,255	0,220	0,217
"	"	9,5	0,260	0,220	0,220
"	"	15,3	0,305	0,265	0,260
"	"	16,0	0,300	0,265	0,260
"	"	17,2	0,310	0,280	0,275
"	"	22,9	0,140	0,160	0,180
"	"	17,0	0.325	0,275	0,280
"	"	8,7	0,260	0,225	0,230
"	"	67,0	0,320	0,325	0,340
"	"	62,5	0,320	0,310	0,320
"	"	66,2	0,320	0,325	0,340
"	"	25,2	0,330	0,315	0,320
"	"	24,4	0,345	0,340	0,345

In den Tabellen bedeuten die einzelnen Spalten:

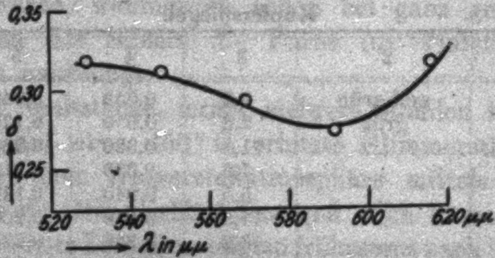
Spalte 1 = Richtung d. Verschiebung d. Metallstreifen gegen die Luftstreifen.
" 2 = Farbe des Spiegels in der Durchsicht.
" 3 = Dicke der Metallschicht in $\mu\mu$.
" 4 = Experimentell bestimmte Phasendifferenz δ für $\lambda = 546\ \mu\mu$.
, 5 = " " " δ " $\lambda = 578\ \mu\mu$.
" 6 = " " " δ " $\lambda = 589\ \mu\mu$.

Es sind in den Tabellen trotz der Messungen im Gesamtspektrum nur die Phasendifferenzen für die Wellenlängen 546 $\mu\mu$, 578 $\mu\mu$ und 589 $\mu\mu$ angegeben, weil man nur diese mit den theoretisch berechneten vergleichen kann. Jene Werte der Tab. 2 und 3 wurden den Kurven entnommen, die aus den experimentell bestimmten Phasensprüngen anderer Wellenlängen gezeichnet worden waren. Figg. 5 und 6 geben



○ Experimentell bestimmte Punkte.
Experimentell bestimmte Phasendifferenzen δ von Silber in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

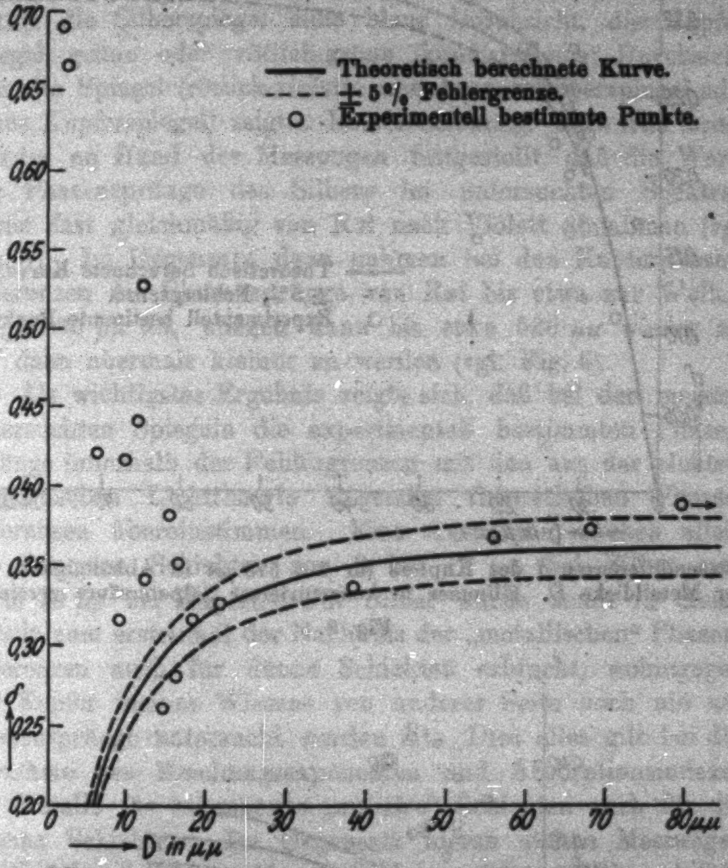
Fig. 5.



○ Experimentell bestimmte Punkte.
Experimentell bestimmte Phasendifferenzen δ von Kupfer in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

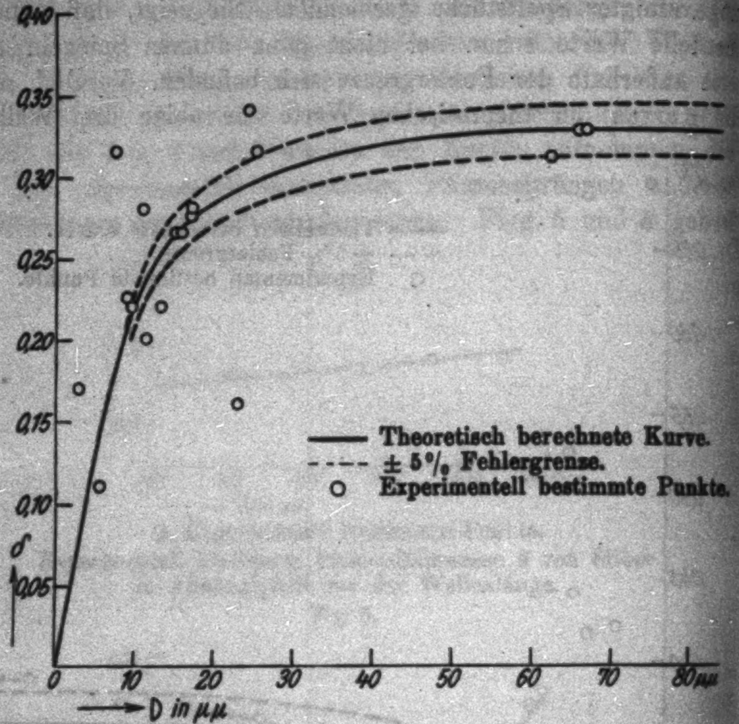
Fig. 6.

hierfür für Silber und Kupfer je ein Beispiel. Es wurden die in den Tabellen angegebenen Werte graphisch mit den theoretisch gefundenen Phasendifferenzen verglichen, wie es z. B. in den Figg. 7 und 8 für die Silber- und Kupferwerte der Wellenlänge 578 $\mu\mu$ ausgeführt worden ist. Hierbei wurde noch die durchschnittliche ± 5 Proz. Fehlergrenze eingezeichnet. Zum Vergleich der an gereinigten Glimmerstücken erhaltenen Phasendifferenzen mit denen an den ungereinigten Spiegeln ist noch eine weitere Fig. 9 für Silber 578 $\mu\mu$ bei Verwendung ungereinigter Spaltstücke gezeichnet. Sie zeigt, daß experimentelle Werte schon bei nicht ganz dünnen Spiegeln alle weit außerhalb der Fehlergrenze sich befinden. Verglich man die Kurven der theoretischen Werte für obige drei Wellenlängen mit den eingezeichneten experimentell bestimmten Werten (in vorliegender Arbeit sind nur die Kurven für $\lambda = 578$ $\mu\mu$ in Fig. 7 und 8 gezeichnet), so trat bei Silber und Kupfer deutlich hervor, daß die experimentellen Werte für $\lambda = 589$ $\mu\mu$ im Vergleich mit den entsprechenden für $\lambda = 546$ $\mu\mu$ und $\lambda = 578$ $\mu\mu$ weiter außerhalb der theoretischen Kurve lagen.



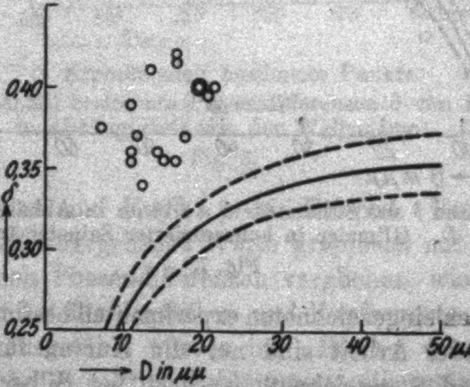
Phasendifferenzen δ des Silbers für $\lambda = 578$ $\mu\mu$ in Abhängigkeit von der Metalldicke D. Glimmer in konzentrierter Salpetersäure gereinigt.

Fig. 7.



Phasendifferenzen δ des Kupfers für λ = 578 μμ in Abhängigkeit von der Metalldicke *D*. Glimmer in konzentrierter Salpetersäure gereinigt.

Fig. 8.



—— Theor. ber. Kurve. ---- ± 5 % Fehlergrenze. ⊙ Experim. best. Punkte.

Phasendifferenzen δ des Silbers für λ = 578 μμ in Abhängigkeit von der Metalldicke *D*. Frische Glimmerspaltstücke.

Fig. 9.

Zur näheren Erklärung vergleiche hierzu die Ausführungen auf S. 82 und 83.

Ferner hat sich durch das Zusammenhängen der entsprechenden Streifen ergeben, daß bei den reinsten Spiegeln die Metallstreifen stets nach Violett verschoben waren. Dabei hatten die Silberspiegel stets blaue Durchsicht, die Kupferspiegel grüne oder rötlich-grüne (kupferfarbene) Durchsicht. Dünnste Spiegel (rötlich-violette und braune Silberspiegel oder graue Kupferspiegel) zeigten Rotverschiebung. Es wurde ferner ständig an Hand der Messungen festgestellt, daß die Werte der Phasensprünge des Silbers im untersuchten Spektralgebiet fast gleichmäßig von Rot nach Violett abnahmen (vgl. Fig. 5). Im Gegensatz dazu nahmen bei den Kupferphasendifferenzen die Phasensprünge von Rot bis etwa zur Wellenlänge 590 $\mu\mu$ ab, stiegen dann bis etwa 530 $\mu\mu$ wieder an, um dann abermals kleiner zu werden (vgl. Fig. 6).

Als wichtigstes Ergebnis zeigte sich, daß bei den meisten untersuchten Spiegeln die experimentell bestimmten Phasensprünge innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus der elektromagnetischen Lichttheorie folgenden theoretischen Phasendifferenzen übereinstimmen. Eine Ausnahme machen allein die dünnsten Schichten von 0 bis 15 $\mu\mu$ bei Silber und 0 bis 10 $\mu\mu$ bei Kupfer. Für Silber wurde somit in dieser Arbeit zum erstenmal der Nachweis der „metallischen" Phasendifferenzen auch für dünne Schichten erbracht, wohingegen das Kupfer meines Wissens von anderer Seite noch nie auf Phasensprünge untersucht worden ist. Dies alles gilt bei der Annahme des Brechungsexponenten und Absorptionsindexes der Metalle für sogenannte „massive" Schichten auch für die dünnen Schichten. Im Gegensatz hierzu stehen Messungen von **Galli und Försterling** (24), **Fritze** (25) und **Planck** (26), die gefunden haben, daß für dünnste Schichten $n > 1$ ist.

Als Erklärung für die noch bestehen bleibende Abweichung von der Theorie mögen folgende Ausführungen dienen:

Oberflächenverunreinigungen auf dem Glimmer, also durch sie hervorgerufene Metallverbindungen sind vorhanden, wie die Untersuchungen an metallisch belegten Glimmerstücken gezeigt haben (vgl. S. 88). Sie sind aber durch die konzentrierte Salpetersäure weitgehend beseitigt worden. Infolgedessen machen sie sich bei der Dickenmessung wegen ihrer geringen Dicke trotz der wahrscheinlichen Abweichung ihrer Brechungsexponenten von dem des Jodsilbers nicht bemerkbar und liegen deshalb innerhalb der Beobachtungsfehler. Optisch hingegen sind jene Silberverbindungen schon in sehr geringen Dicken von großem Einfluß, zumal bei den ausgeführten Messungen doch stets durch jene unreine Schicht hindurch beobachtet werden mußte. Ich halte deshalb wegen Annahme von Oberflächenverunreinigungen auf dem Glimmer Wernickes (5d) Annahme von zwei Modifikationen des Silbers für entbehrlich. Auch Kaths (11) Erklärung der anormalen Phasendifferenz (Rotverschiebung) als Interferenzerscheinung scheint mir die Abweichung in dünnsten Schichten nicht richtig zu deuten.

Die Beobachtungen Vincents (27) und Grimms (28), daß Metallspiegel von geringer Dicke einen viel größeren Widerstand besäßen, als erwartet werden könnte, deckt sich vollkommen mit obiger Annahme. Dünne Schichten sind infolge der Oberflächenschichten des Glimmers verunreinigt, verlieren also dadurch zum Teil ihre metallischen Eigenschaften, deren eine das gute Leitvermögen des elektrischen Stromes ist. Ein Metall wird aber zum schlechteren Leiter, wenn es eine Verbindung mit anderen Stoffen eingeht. Die andere Beobachtung Grimms, daß die Phasendifferenzen metallischer Spiegel „metallischer" werden beim Erhitzen, steht mit meinen experimentellen Ergebnissen in Widerspruch. Dieser läßt sich vielleicht aufheben, wenn man bedenkt, daß Grimm chemisch niedergeschlagene Schichten untersuchte, während in vorliegender Arbeit durch Kathodenzerstäubung hergestellte Schichten benutzt wurden. Das chemische Silber ist vermutlich fester gefügt als das kathodische Silber. Infolgedessen wird jenes Silber durch die beim Erhitzen aus dem Glimmer entweichenden Gase weniger angegriffen als das kathodische lockere Silber.

Die Annahme, die Abweichung der gefundenen Phasendifferenzen für dünnste Schichten von den theoretischen durch Verunreinigung des Metalls zu erklären, findet weiter eine Stütze in Beobachtungen anderer Physiker. Wernicke (5c) fand, daß Rotverschiebungen der Metallstreifen gegenüber den

Luftstreifen, die auch **Wiener** (8) und **Drude** (10a) erhielten, nur von Verunreinigungen herrühren.

Messungen anderer Autoren für Silber werden in der Arbeit nicht angegeben, weil bis auf die **Wienersche** Arbeit (8) keine entsprechenden Werte vorliegen. **Wiener** untersuchte zwar dünne Silberschichten, fand aber infolge von Verunreinigungen stets eine Rotverschiebung. Andere, z. B. **Wernicke**, **Drude**, **Kath** usw. geben zwar Werte für Silber an, aber bei Schichten oberhalb der in der Arbeit benutzten Dicken, Messungen für Kupferspiegel seitens anderer Beobachter liegen nicht vor.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die absoluten Phasendifferenzen bei Reflexion des Lichtes an Silber- und Kupferschichten, die auf Glimmerspaltstücke durch Kathodenzerstäubung hergestellt worden waren, nach der zuerst von **Wernicke** benutzten Methode für die Wellenlängen 500 bis 680 $\mu\mu$ experimentell bestimmt. Die Metallschichten hatten Dicken von 0 bis etwa 150 $\mu\mu$ bzw. 0 bis etwa 70 $\mu\mu$.

2. Ferner wurden an Hand der zuerst von **Drude** aus der elektromagnetischen Lichttheorie abgeleiteten Gleichung zur theoretischen Berechnung der Phasendifferenzen bei Reflexion des Lichtes an Metallschichten die Phasensprünge berechnet, und zwar die des Silbers und Kupfers für die Wellenlängen $\lambda = 546\ \mu\mu$, $\lambda = 578\ \mu\mu$ und $\lambda = 589\ \mu\mu$ bei Schichtdicken von 0 bis 100 $\mu\mu$.

3. Als wichtigstes Ergebnis der Arbeit zeigte sich, daß die experimentell gefundenen Phasendifferenzen des Silbers und Kupfers bis herab zu Schichtdicken von etwa 15 $\mu\mu$ bzw. 10 $\mu\mu$ mit den theoretisch berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Dabei wurden als optische Konstanten auch für die dünnen Schichten die der „massiven“ Metalle verwandt.

4. Ferner ergab sich in Übereinstimmung mit der Theorie, daß die Phasendifferenzen für Silber und Kupfer oberhalb von Schichtdicken von 60 $\mu\mu$ konstante Werte annehmen.

5. Reines Silber hat in der Durchsicht die blaue Farbe, reines Kupfer zeigt grüne Durchsicht, bisweilen mit kupferrotem Schein.

6. Bei reinen Metallschichten treten Violettverschiebungen der Metallstreifen gegen die Luftstreifen auf.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. O. Wiener für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine mir ständig zuteil gewordenen Unterstützungen und bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso bin ich Hrn. Prof. Dr. W. Möbius zu großem Dank verpflichtet für seine mir stets erwiesene Unterstützung und lebhafte Förderung während der Durchführung der Untersuchungen.

Zugleich möchte ich nicht versäumen, auch Hrn. Dr. F. Rother für freundliche Ratschläge bestens zu danken.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität,
im Februar 1925.

Literaturangaben.

1) A. Babinet, Compt. Rend. 8. S. 709. 1839.

2) H. de Sénarmont, Ann. Chim. Phys. (2) 73. S. 360. 1840; Pogg. Ann. Erg.-Bd. 1. S. 473. 1842.

3) Billet, Ann. Chim. Phys. (3) 64. S. 408. 1862.

4) G. Quincke, Pogg. Ann. 142. S. 177 u. 380. 1871; Pogg. Ann. 132. S. 561. 1867.

5) W. Wernicke, a) Berl. Ber. S. 673. 1875. b) Pogg. Ann. 159. S. 198. 1876. c) Wied. Ann. 51. S. 448. 1894. d) Wied. Ann. 52. S. 515. 1894.

6) P. Glan, Pogg. Ann. 155. S. 258. 1875; Pogg. Ann. 156. S. 285. 1875. Wied. Ann. 7. S. 321. 1879; Wied. Ann. 47. S. 252. 1892.

7) W. Voigt, Gött. Ber. S. 162. 1884.

8) O. Wiener, Wied. Ann. 31. S. 629. 1887.

9) H. Hennig, Gött. Ber. S. 388. 1887.

10) P. Drude, a) Wied. Ann. 50. S. 595. 1893. b) Wied. Ann. 51. S. 77. 1894. c) Wied. Ann. 53. S. 841. 1894.

11) H. Kath, Wied. Ann. 62. S. 328. 1897.

12) Edser und Stansfield, Nature 56. S. 504. 1897.

13) H. Walbott, Wied. Ann. 68. S. 471. 1899.

14) J. Koenigsberger und R. Bender, Ann. d. Phys. 26. S. 170. 1908. R. Bender, Diss. Freiburg 1907.

15) H. P. Waran, Phil. Mag. (6) 43. S. 471. 1922.

16) **K. Lauch**, Ann. d. Phys. 74. S. 55. 1924.
17) **P. Drude**, Wied. Ann. 39. S. 481. 1890.
18) **C. Pulfrich**, Wied. Ann. 30. S. 499. 1887.
19) **G. Niese**, Phys. Zeitschr. 24. S. 12. 1923.
20) **Lewis**, Wied. Ann. 69. S. 398. 1899.
21) **Kayser-Konen**, Handb. d. Spektroskopie 7. 1. S. 4. 1924.
22) **Kohlrausch**, Lehrbuch der praktischen Physik, 12. Aufl., S. 34. 1914.
23) **H. Fizeau**, Compt. Rend. 52. S. 274. 1861.
24) **N. Galli** und **K. Försterling**, Gött. Ber. S. 58. 1911.
25) **H. Fritze**, Ann. d. Phys. 47. S. 763. 1915.
26) **W. Planck**, Phys. Zeitschr. 15. S. 563. 1914.
27) **Vincents**, Ann. Chim. Phys. (7) 19. S. 421. 1900.
28) **C. Grimm**, Ann. d. Phys. 5. S. 448. 1901.

(Eingegangen am 8. April 1925.)

7. *Notiz über die molekularen magnetischen Momente in Reiches Theorie des Paramagnetismus;*

von S. J. Barratt.

In dieser Zeitschrift[1]) hat J. **Reiche** eine Quantentheorie des Paramagnetismus entwickelt, die bei höheren Temperaturen denselben Wert der Suszeptibilität gibt, wie die klassische Theorie der gleichmäßigen Verteilung der Energie auf die Freiheitsgrade von **Langevin** und **Weiß**. Von beiden Theorien sollte man die gleichen Werte der molekularen Momente erwarten. Indessen sind, wie sowohl **Cabrera**[2]) als auch L. C. **Tackson**[3]) auseinandergesetzt haben, die von **Reiche** erhaltenen Momente von anderer Größenordnung als die für dieselben Salze aus der klassischen Theorie berechneten.

Es ist nun der Zweck dieser Notiz die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, daß der Unterschied auf einen Irrtum in der Abhandlung von **Reiche** zurückzuführen ist. Die Größe χ in seinen Formeln ist die *molekulare* Suszeptibilität, während die Werte von χ in seinen Rechnungen die *spezifischen* Suszeptibilitäten sind. Um die richtigen Werte der Momente zu erhalten, ist es daher erforderlich, den **Reiche**schen Wert für jedes Molekül mit der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht zu multiplizieren. Wenn man dies ausführt, so verschwindet die erwähnte Unstimmigkeit.

Washington, Carnegie-Institut und Techn. Hochschule in **Californien**, 2. April 1925.

---

1) J. **Reiche**, Ann. d. Phys. **54**. S. 401. 1917.

2) P. **Cabrera**, Journ. de Chimie et de Phys. **16**. S. 460. 1918.

3) C. L. **Tackson**, Phil. Transact. A. **224**. S. 19. 1923.

(Eingegangen 1. Mai 1925.)

8. Bemerkungen zur Arbeit von Yü Chen Yang „Über Messungen im Millikankondensator“

von Satyendra Ray.

In Heft 4 der Annalen vom Februar 1925 beschreibt Dr. Yü Chen Yang neue im Ehrenhaft-Millikanschen Kondensator im Züricher physikalischen Institut angestellte Untersuchungen, welche für die Diskrepanz zwischen den Resultaten von R. A. Millikan und F. Ehrenhaft sehr wichtig zu sein scheinen. Prof. Millikan isolierte ein geladenes Partikel und schwebte es zwischen zwei horizontalen Platten eines elektrischen Kondensators aus. Das Partikel wurde mit Hilfe eines Fernrohres beobachtet. Da man die Masse des Partikels aus seinen Dimensionen berechnen konnte, erhielt man die elektrische Ladung desselben aus der Spannung, die man an den Kondensator anlegen mußte, um das Partikel gegen die Schwerkraft schwebend zu erhalten. Prof. Millikan fand, daß die elektrische Ladung sich nur in ganzen Vielfachen eines bestimmten Wertes ändert, nämlich des Wertes des Atoms oder des Quantes der Elektrizität. Die von Millikan durchgeführte Bestimmung des Wertes dieser Einheit der Elektrizität ist die beste, die wir besitzen.

Prof. Ehrenhaft hat unabhängig davon in Wien an isolierten Partikeln gearbeitet und beansprucht die Priorität in dieser Sache. Die Priorität ist nun von keinerlei wissenschaftlichem Interesse. Was einzig interessieren kann, sind die Unterschiede in den Methoden dieser beiden Forscher. Ehrenhaft arbeitete mit dem Ultramikroskop und bestimmte die Größe seiner ultramikroskopischen Partikel aus der Farbe des von ihnen abgebeugten Lichtes. Er beobachtete auch als erster die Brownsche Bewegung von in Gasen suspendierten Partikeln. Diese ultramikroskopischen Partikel konnte er auch isolieren und stundenlang beobachten. Er benützte dazu ein Mikroskop an Stelle eines Fernrohres und baute seinen Kondensator von solchen Dimensionen, daß er an einem gewöhnlichen Mikroskoptisch angebracht werden konnte. Man hätte nun meinen sollen, daß man nach der **Ehrenhaftschen** Methode sehr viel genauere Werte für das elektrische Elementarquantum erhalten würde als nach der **Millikanschen**. **Ehrenhaft** erhielt jedoch immer viel zu kleine Werte. Er glaubte daher schließen zu müssen, daß das von **Millikan** bestimmte Elektron nicht die Grundeinheit der Elektrizität sei, da die von ihm gemessenen Subelektronen bei weitem kleiner waren.

Um diese ultramikroskopischen Teilchen sichtbar zu machen, müssen sie in der Richtung normal zur Achse des Mikroskops intensiv beleuchtet werden. Nun übt aber das Licht einen mehanischen Druck auf den Körper aus, auf den es fällt. **Ehrenhaft** hielt seine Methode besonders geeignet zur Untersuchung des Lichtdrucks. Indem er nun ultramikroskopische Teilchen verschiedenen Materials untersuchte, fand er jedoch, daß der sogenannte Lichtdruck ebenso oft negativ wie positiv war. Der positive und negative Charakter des Lichtdruckes ändert sich von Element zu Element periodisch mit dem Atomgewicht und dieser Charakter kann genau so wie die elektrischen und thermischen Eigenschaften aus dem periodischen System vorausgesagt werden. **Ehrenhafts** Untersuchungen verdanken wir daher zwei Entdeckungen, die miteinander innig verknüpft sind.

Keine dieser beiden Entdeckungen konnte genügend erklärt werden. Die beiden Effekte wurden getrennt voneinander betrachtet und man glaubte sie unabhängig voneinander erklären zu müssen. Das ist vielleicht ein fundamentaler Irrtum. Die Arbeit von **Yü Chen Yang** zeigt die Notwendigkeit an, das ganze Phänomen in einem zu untersuchen.

Yü Chen Yangs Abhandlung gliedert sich in zwei Abschnitte. Der Abschnitt A enthält die Resultate seiner Untersuchungen über die Beweglichkeit seiner Partikeln. Die Beweglichkeit ist sowohl für eine gleichförmige Bewegung im Schwerefelde (oder elektrischen Felde) als auch für eine oszillierende Bewegung in einem elektrischen Felde bestimmt. Die Werte von B und b dieser beiden Beweglichkeiten multipliziert mit der Ladung e sind die nachfolgenden:

eB:	0,189	0,200	0,278	0,139	0,325	0,363	0.195	0.446
eb:	0,195	0,202	0,282	0,148	0,327	0,363	0,204	0,447

Man bemerkt, daß die Beweglichkeit im oszillierenden elektrischem Felde etwas größer ist, als im Schwerefelde allein.

Diesen Unterschied hat der Verfasser erwartet. Eine direkte Bestimmung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf die innere Reibung der Luft wurde unter der Leitung von Prof. A. W. Porter ausgeführt. Während diese Experimente im Gange waren, hielt sich der Verfasser in Wien auf, um die Änderung der photophoretischen Kraft mit dem Druck zu untersuchen und wies dabei auf einen ähnlichen Unterschied in früheren Beweglichkeitsbestimmungen von R. Fürth in Prag hin. Dessen Werte waren:

eB:	16,45	19,02	22,00	41,50	38,00	27,80	37,50	30,60	26,90
eb:	17,20	20,80	20,77	41,50	43,50	34,50	41,50	35,40	29,00

eB:	33,00	12,65	8,80	27,60	28,70	19,21
eb:	35,40	22,00	14,41	34,60	33,46	28,80.

Die Unterschiede liegen immer in derselben Richtung. R. Fürth erklärt diese durch die Annahme, daß die Periodizität des elektrischen Feldes nicht eine rein sinusförmige war, wie dies in der rechnerischen Durchführung vorausgesetzt worden war. Als Prof. Fürth zu Besuch in Wien weilte, hat ihn der Verfasser auf die mögliche Erklärung dieser Differenzen durch eine Änderung der inneren Reibung der Luft in einem elektrischen Felde aufmerksam gemacht. Er hielt diese Erklärung nicht für unmöglich. Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung des Verfassers wurden seither veröffentlicht und Dr. H. Sirk in Wien hat in einer theoretischen Untersuchung, indem er eine neutrale Struktur der Atome annimmt, gezeigt, daß die nach der Theorie zu erwartenden Unterschiede von ebensolcher Größenordnung sind wie die experimentellen Ergebnisse des Verfassers. Eine theoretische Untersuchung ohne die Annahme der elektrischen Neutralität wäre sehr wünschenswert, ebenso eine experimentelle Untersuchung der Änderung der inneren Reibung der Luft in einem Felde parallel zur Richtung der Bewegung. Diese sollen demnächst vom Verfasser unternommen werden. Keiner der vielen Versuche, die Diskrepanz zwischen den Werten des Elektrons von Millikan und Ehrenhaft zu erklären, geht auf die Änderung der inneren Reibung durch ein elektrisches Feld ein. Die Arbeit des Verfassers jedoch wurde unternommen, um die Ergebnisse

COLLEGE
LIBRARY

von Millikan und Ehrenhaft in Einklang zu bringen. Dr. Yü Chen Yang teilt mit, daß die Änderung der Beweglichkeit im elektrischen Felde bei kleineren Partikeln, als er sie bisher benützte, von ihm untersucht wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden weiteres Material für die Änderung der inneren Reibung durch ein elektrisches Feld liefern. Es wird sehr zweckmässig sein, seine Angaben dazu zu benützen, um die Änderung der inneren Reibung der Luft im Ehrenhaft-Millikan-Kondensator selbst zu finden.

Im Abschnitte B erörtert Dr. Yü Chen Yang den photoelektrischen Effekt. Er baut auf den Experimenten und der Theorie von Meyer und Gerlach weiter, die er öfters zitiert. Meyer und Gerlach fanden, daß der Ladungswechsel des ausgeschwebten Partikels *nicht* nach ganzen Vielfachen des Millikanschen Elektrons vor sich geht. Beispielsweise gab ein Partikel unter der Einwirkung des Lichtes die nachfolgenden Anzahlen von Elektronen ab: 2,8, 1,1, 2,0, 1,6 0,43, 0,33, 1,8, 1,6, 0,53, 0,64, 0,28, 0,25, 2,0, 1,4, 1,34, 1,40, 0,43, 1,26, 1,79, 3,26, 2,15, 1,94, 1,08, 3,23, 3,09, 3,44. Die beiden Forscher glaubten allerdings, daß diese Differenzen durch die Ungültigkeit der Stokes-Cunninghamschen Formel für die Beweglichkeit der Partikel hervorgerufen wären.

Dr. Yü Chen Yang lud seine Partikel mit Hilfe des ultravioletten Lichtes auf. Wenn man das Licht auf das im Kondensator ausgeschwebte Partikel auffallen läßt, so verstreicht eine gewisse Zeit, bevor eine plötzliche senkrechte Bewegung des Partikels eintritt, die durch den Ladungswechsel und die daraus resultierende Störung des Gleichgewichtes desselben verursacht wird. Diese Verzögerungszeit ist verkehrt proportional der Zahl der von dem Partikel pro Sekunde emittierten Elektronen und bei denselben Beleuchtungsverhältnissen umgekehrt proportional der bestrahlten Fläche. Dr. Yü Chen Yang drückt die Verzögerungszeit durch die Formel $t = T\frac{2}{\pi a^2}$ aus und findet für die Konstante T die Werte 5,98, 6,01, 6,11, 5,7. 10^{-9} sek., wie er im letzten Paragraphen angibt.

Dr. Yü Chen Yang untersucht auch den Einfluß eines oszillierenden Feldes auf die Werte der Endaufladung des

Partikels. Das Anwachsen dieser Endaufladung mit der Amplitude des elektrischen Feldes stellt er graphisch dar. Die betreffenden Kurven steigen zunächst an und werden parallel zur x-Achse. Diese letzte Tatsache wird vom Autor selbst nicht bemerkt. Die theoretischen Kurven, die auf der Theorie von Meyer und Gerlach beruhen, sind nicht imstande, die Beobachtungen wiederzugeben, da nach der Gleichung

$$e_m = a\left\{\sqrt{\frac{K}{\varepsilon}} + \sqrt{\frac{E_0 a}{300\,d}}\right\}^2 l$$

e_m mit wachsenden E_0 unbegrenzt zunimmt.

Die Aussagen des Experimentes sprechen deutlich zugunsten einer elektrischen „Sättigung“ des Partikels unter der Wirkung des Lichtes und des oszillierenden elektrischen Feldes. Die Kurven erinnern sehr an die wohlbekannten Magnetisierungskurven nach dem Wendepunkt. In Dr. Yü Chen Yangs Diagrammen gehen sie allerdings nicht durch den Ursprung, aber unter Einwirkung des ultravioletten Lichtes ist auch der Wert des elektrischen Feldes nicht gleich Null, wie Yang annimmt. Wir haben ein außerordentlich schnell wechselndes Feld und wenn demgemäß die Kurven gegen rechts um den erforderlichen Betrag verschoben werden, dann wird die Ähnlichkeit noch größer. Ob der Wendepunkt wirklich vorhanden ist, kann man allerdings nur schwer entscheiden, da die Kurven sehr nahe beim Ursprung außerordentlich rasch ansteigen.

Eine andere bemerkenswerte Tatsache, die wahrscheinlich, weil man sie nicht gesucht hat, nicht bemerkt wurde, ist die, daß die End- oder, wie wir sie nennen wollen, die „Sättigungs“-Ladung des Partikels dividiert durch den Radius desselben eine Konstante ist. In der nachfolgenden Tabelle sind die aus den Angaben von Dr. Yü Chen Yang berechneten Werte verzeichnet. e bedeutet die „Sättigungs“-Ladung unter der Einwirkung des ultravioletten Lichtes allein.

$10^5 \cdot a$	7,00	7,20	7,80	8,20	8,80	8,70	9,00	9,20	9,70	12,1
$10^7 \cdot e$	1.18	1,11	1,21	1,28	1,25	1,39	1,50	1,46	1,62	1,94
$10^2 \cdot V$	,161	,154	,155	,156	,151	,160	,167	,158	,167	,158

Die Konstanz von $\frac{e}{a} = V$ folgt daher aus Dr. Yü Chen Yangs Angaben mit derselben Genauigkeit wie die von t.

Die Konstanz von e/a bedeutet physikalisch, daß das Partikel unter der Einwirkung des ultravioletten Lichtes mit seiner Sättigungsladung zugleich ein konstantes Potential erreicht, das nur von der Natur des Lichtes und von der Natur des Partikels abhängt. Dieser am makroskopischen Material wohlbekannte Effekt wurde nun von Dr. Yü Chen Yang auch an ultramikroskopischen Partikeln beobachtet.

In den letzten Jahren war die Aufmerksamkeit von Prof. Ehrenhaft und seiner Schule mehr auf das Problem der Photophorese als auf das des Subelektrons gerichtet. Die Konstanz von e/a, die in der Schweiz gefunden wurde, bedeutet, daß die Subelektronen von einem Nullwerte bis zum Grenzwerte von Millikan kontinuierlich anwachsen, in Übereinstimmung mit den Erwartungen von Prof. Ehrenhaft.

Universität Lucknow in Indien, 9. April 1925.

(Eingegangen am 9. Mai 1925.)

9. *Dichteänderungen des Wolframs mit der Bearbeitung;*

von W. Geiss und J. A. M. van Liempt.

Untersuchungen an verschiedenen Metallen hatten ergeben, daß bei der Bearbeitung geringfügige Änderungen des spezifischen Gewichtes eintreten.[1] Im Gegensatz hierzu wurden an Wolfram ziemlich große Dichteänderungen gefunden, welche bei den verschiedenen Forschern nicht einmal dem Vorzeichen nach übereinstimmen. So fand Dr. Lorenz[2] z. B. eine Abnahme des spezifischen Gewichtes an gezogenem Wolfram, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 1.

Änderungen der Dichte des Wolframs mit dem Ziehen nach Lorenz.

Bearbeitung	Durchmesser in mils	Dichte
Gehämmert	50	19,1
Gezogen	20	18,8
"	10	18.5
"	5	17,9

Dagegen stellte W. Schriever[3] eine Zunahme der Dichte fest. Seine Ergebnisse gibt Tab. 2.

Tabelle 2.

Dichteänderungen nach Schriever.

Durchmesser in μ	Dichte
227	19,13
176	19,03
126	19,48
78	19,35
24	20,26

---

[1] Vgl. z. B. G. Tammann, Lehrb. d. Metallogr. 3. Aufl. S. 137 bis 143.

[2] Vgl. W. Schriever, Iowa Acad. of Science 24. S. 285. 1917.

[3] W. Schriever, a. a. O.

Soweit es sich um Werte handelt, welche unterhalb der wahren Dichte liegen, ist eine Erklärung der Änderungen nicht schwierig: bei der Bearbeitung können Lücken zwischen den Kristalliten geschlossen werden, was zu einer Erhöhung der scheinbaren Dichte führt, oder umgekehrt können Risse auftreten, welche eine Abnahme hervorrufen. Die Längsrißbildung ist eine beim Drahtziehen allbekannte Erscheinung, sie läßt sich sehr schön nachweisen durch Bestimmung des Torsionsmoduls, selbst wenn sie mikroskopisch noch nicht festzustellen ist. Innerlich gespaltene Drähte haben nämlich einen wesentlich kleineren Torsionsmodul (7 bis 8000 kg/mm²) als den normalen (17000 kg/mm²).[1] Derartige Drähte zeichnen sich beim Spiralisieren durch besonders starke Neigung zur Spaltung aus.

Die wahre Dichte läßt sich bekanntlich mit Hilfe der Röntgenuntersuchung feststellen. H. C. **Burger** fand:[2]

$$\sigma = 19{,}37\,,$$

wir selbst nach den üblichen Methoden an Einkristallstäbchen:

$$\sigma = 19{,}35\,.$$

Der von **Schriever** über diesem wahren Wert gelegene $\sigma = 20{,}26$ für einen Draht von 24 μ ist nun insofern von prinzipieller Bedeutung, als er für eine beträchtliche Änderung des Raumgitters spräche, sei es eine starke ein- oder allseitige Kompression oder eine Verzerrung desselben.

Allerdings kann gegen die Messungen **Schrievers** der Einwand erhoben werden, daß seine Methode zur Bestimmung des Drahtdurchschnitts vor allem für die dünnen Drähte nicht genau genug ist. Einen Draht von 24 μ mit Hilfe des Mikroskops auf einige Prozent genau zu messen, dürfte selbst bei den besten Einrichtungen nahezu unmöglich sein.

Es erschien uns deshalb nützlich, eine Reihe von Messungen auszuführen, um die Reproduzierbarkeit der **Schrieverschen** Ergebnisse festzustellen.

Wir gingen aus von den in der Glühlampenindustrie üblichen, aus Wolframpulver hergestellten Stäbchen. Diese werden bei einigen tausend Atmosphären gepreßt, bei etwa 1300° gesintert und dann bei einer nahe dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur erhitzt. Obwohl sie hierbei stark schrumpfen, sind sie doch noch recht porös, wie aus der unten folgenden Tabelle für die Dichte hervorgeht. Diese ursprüngliche Dichte ist natürlich sowohl abhängig von der Feinheit des Ausgangspulvers als auch von der Zeitdauer des Erhitzens. Beim Hämmern und Ziehen steigt die Dichte allmählich.

---

[1] W. **Geiss**, Ztschr. f. Metk. 15. S. 297. 1923.

[2] H. C. **Burger**, Physica 1. S. 214. 1921; 2. S. 114. 1922.

Die Dichte wurde nach der Auftriebmethode in destilliertem Wasser ausgeführt. Für die dünnsten Drähte erwies sich aber die Benutzung von destilliertem Wasser als unzulässig, da dieses das Wolfram angreift. Nach längerem Stehen war der Draht mit einer dünnen Schicht von braunem Wolframoxyd überzogen. Die Versuche wurden deshalb in reinem Benzol ausgeführt, in welchem Wolfram vollkommen unlöslich blieb. Die Dichte des Benzols wurde in gesonderten Versuchen eingehend bestimmt.

Die Ergebnisse unsrer Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Alle Dichten sind bezogen auf Wasser von 4° C und auf Vakuum.

Tabelle 3.

Bearbeitung	Durchmesser in mm	Bearbeitungsgrad	Dichte
Gesintert	—	—	10—12
Vor dem Hämmern	15,0	—	16,88
Gehämmert	14,8	1,3	17,62
"	11,8	21	18,28
"	6,2	59	19,16
"	5,0	67	19,19
"	3,85	75	19,22
Gezogen	0,150	99,0	19,23
"	0,110	99,3	19,22
"	0,020	99,93	19,41 ± 0,04
"	0,0125	99,97	19,28 ± 0,06

Innerhalb der Meßfehler wurden also keinerlei Werte gefunden, welche den normalen Wert der Dichte überschreiten. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den röntgenographischen Ergebnissen **Burgers**, wonach auch bei den dünnsten Drähten die Gitterkonstante normal bleibt.

Zusammenfassung.

Dichtemessungen an Wolframdrähten ergaben keinen Hinweis dafür, daß bei der Bearbeitung des Wolframs das Gitter nennenswert zusammengedrückt wird. Als wahre Dichte des Wolframs wurde $\sigma = 19{,}35$ *gefunden in Übereinstimmung mit dem Röntgenstrahlbefund.*

Physikalisch-chemische Laboratorien der Philips' Glühlampenfabriken A.-G.

Eindhoven (Holland), 17. April 1925.

(Eingegangen 18. Mai 1925.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Messbrücken u. Galvanometer

SIEMENS & HALSKE

Seite
[illegible] 109
[illegible] Über die Temperaturabhängigkeit der Dielek- [illegible] 138
[illegible] Über die Druckabhängigkeit der Dielek- [illegible] einiger organischer Flüssigkeiten bis 3000 At- [illegible] 159
[illegible] Anregungsenergie einiger Spektrallinien in den [illegible] der positiven Säule des Wasserstoffs 180
[illegible] Über den Einfluß von Beimischungen auf die Ver- [illegible] 195
[illegible] Über die Kompressibilität einiger orga- [illegible] Flüssigkeiten 210

[illegible] der Annalen wird von den umseitig genannten Herren [illegible] Prof. W. Wien [illegible] zu senden sind. Seine Adresse [illegible] 16.

[illegible] druckfertig einzuliefern und in [illegible] beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu [illegible]

[illegible] von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, [illegible] Verlag bekannt gegeben werden.

[illegible] liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit [illegible] mehr gewünscht werden, so muß dies [illegible] des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen [illegible] bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffen- [illegible] bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

[illegible] der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die [illegible] Vorzugspreis beziehen.

[illegible] Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhand- [illegible] Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist [illegible] der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

[illegible] sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den [illegible] beizulegen (nicht in das Manu- [illegible] Da die Figuren fortan möglichst in den [illegible] die Stelle des Manuskriptes recht genau [illegible]

[illegible] des Manuskriptes [illegible] schriften [illegible]

1925. № 10.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 77.

---

1. *Die Elektrizitätsleitung in Mischkristalllegierungen;*

von G. Borelius.

1. Einleitung.

Höjendahl[1]) hat neulich einen sehr interessanten Ansatz zur Erklärung der Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Mischkristallegierungen gemacht. Er nimmt an, daß die Leitungselektronen von Atom zu Atom übergehen, und daß dabei die freie Weglänge im allgemeinen bei dem Übergang zwischen Atome gleicher Art fortgesetzt, bei dem Übergang zwischen Atome verschiedener Art gebrochen wird. Dieser Ansatz ermöglicht eine statistische Berechnung der mittleren freien Weglänge bei einem Mischkristalle, und durch einen Vergleich der Leitfähigkeit der Mischkristalle und der reinen Metalle kann auch auf die Größe der mittleren Weglängen der letzteren geschlossen werden. Dies ist deshalb von besonderem Interesse, weil die vielen verschiedenen Theorien der metallischen Leitung, die heute bestehen, sich besonders betreffend die Annahmen über die drei Größen Elektronenzahl, Elektronengeschwindigkeit und freie Weglänge unterscheiden, und es deshalb sehr aufklärend sein würde, über die eine dieser Größen sichere Auskunft zu bekommen.

Mit Hilfe dieses Ansatzes führt Höjendahl die Theorie der metallischen Leitung auf einem Wege weiter, wo die frühere Entwicklung besonders durch die Arbeiten von Drude und Wien[2]) gekennzeichnet wird.

Drude hat bekanntlich unter der Annahme von frei beweglichen Leitungselektronen für die spezifische Leitfähigkeit eines Metalles den Ausdruck

$$\varkappa = \frac{\varepsilon^2}{2m} \cdot \frac{NL}{u} \tag{1}$$

---

[1]) K. Höjendahl, Phil. Mag. 48. S. 349. 1924.

[2]) W. Wien, Vorlesungen über neuere Probleme der theoretischen Physik, S. 29. Leipzig 1913.

abgeleitet, wo ε die Ladung, m die Masse, u die Geschwindigkeit, N die Zahl pro Kubikzentimeter und L die mittlere freie Weglänge der Elektronen bedeuten. Währenddem Drude selbst seine Theorie unter der Annahme weiter entwickelte, daß die freien Elektronen mit den Atomen in Temperaturgleichgewicht sein sollten, gab Wien der Drudeschen Gleichung (1) eine ganz andere Deutung. Die Geschwindigkeit u soll nach Wien eine von den Elektronenbewegungen im Atom gegebene, von der Temperatur unabhängige, konstante Größe sein. N soll ebenfalls konstant sein und die Temperaturabhängigkeit von $\varkappa$ durch die umgekehrte Proportionalität von L mit dem Energieinhalt des Metalles gegeben sein. Diese Temperaturabhängigkeit wurde von Wien in wahrscheinlicher Weise theoretisch begründet.

Höjendahl sucht auch auf Grund des Bohrschen Atommodelles ein Modell zu der von Wien angenommenen, von der Temperatur unabhängigen Translationsgeschwindigkeit der Valenzelektronen zu geben. Wir brauchen hier nicht auf dieses Modell näher einzugehen. Nur wollen wir hervorheben, was für die Anwendung auf die Mischkristallegierungen wichtig ist, daß, wenn man sich die fortschreitende Bewegung der Elektronen im Metalle als einen Übergang von einer Quantenbahn um das eine Atom zu einer solchen um das nächste vorstellt, es gut verständlich wird, daß die Elektronen zwischen Atomen derselben Art in anderer Weise glatt übergehen können als zwischen Atomen verschiedener Art. Der Höjendahlsche Ansatz für die Leitung der Mischkristalle wird in dieser Weise gestützt.

Höjendahl wendet nun seinen Ansatz auf die im Wienschen Sinne gedeutete Drudesche Gleichung (1) an. Er macht dabei die vereinfachenden Annahmen, daß u und N für die ganze Mischkristallreihe konstant sein sollen. Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit, die für den absoluten Nullpunkt berechnet wird, kommt dadurch ganz auf die Rechnung der mittleren freien Weglänge L. Sie wird in dieser Weise notwendig eine symmetrische Funktion der Konzentrationen p und q der beiden Komponenten. Er macht weiter auch spezielle Annahmen, betreffend die Bedingung für den Bruch der freien Weglänge. Die so berechnete Konzentrationsabhängigkeit, die wir nach Umformung schreiben können

$$\varkappa = \text{konstant} \cdot \left(\frac{1}{p\,q} - 1\right) \tag{2}$$

ähnelt zwar der Konzentrationsabhängigkeit bei den zum Vergleich mit der Erfahrung angeführten Cu-Ni-Legierungen. Ein Vergleich mit anderen untersuchten Legierungsreihen zeigt aber, daß diese Übereinstimmung zufälliger Natur ist. Mehrere Legierungsreihen geben sehr unsymmetrische Leitfähigkeitskurven, und auch die mehr symmetrischen unter ihnen folgen im allgemeinen nicht der Gleichung (2).

Die **Höjendahl**schen Resultate können somit eine nähere Prüfung an der Erfahrung nicht aushalten. Der Ansatz selbst ist aber so vielversprechend und die Möglichkeit, daß die Unübereinstimmung auf die vereinfachenden Annahmen zurückzuführen sind, so naheliegend, daß eine weitere Untersuchung der Sache wünschenswert erscheint. Aus diesem Grunde ist die vorliegende Arbeit entstanden.

2. Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Die nächstliegende Anwendung des **Höjendahl**schen Ansatzes auf die **Drude**sche Gleichung (1) ist wohl die Leitfähigkeit einer Mischkristallegierung in der Form zu schreiben

$$\varkappa = \frac{\varepsilon^2}{2\,m}\left(\frac{N_1 L_1}{u_1} + \frac{N_2 L_2}{u_2}\right), \tag{3}$$

wo N_1, L_1, u_1 die eine, die A-Komponente, gehören, N_2, L_2, u_2 die andere, die B-Komponente. Wir nehmen damit im Gegensatz zu **Höjendahl** an, daß N und u für beide Atomarten im allgemeinen verschieden sind. Da nun die Atomvolumina von Komponenten, die vollständige Mischkristallreihen bilden können, öfters nahe gleich sind, variiert die Zahl pro Kubikzentimeter N_1 der zur A-Komponente gehörenden Leitungselektronen proportional mit der Konzentration p dieser Komponente, und ebenso variiert N_2 proportional mit q. Wir können dann (3) in der Form

$$\varkappa = A' p\, L_1 + B' q\, L_2 \tag{4}$$

schreiben, wo A' und B' den beiden Atomarten charakteristische Konstanten sind. Wir wollen diese Gleichung unseren weiteren Berechnungen zugrunde legen.

Es muß aber zuerst ausdrücklich hervorgehoben werden, daß jede Theorie der Leitung, die ihre Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur nur die Variationen der mittleren Weglänge zuschreibt, wahrscheinlich zu derselben Gleichung führen würde. Wenn auch die Gleichung hier über die Drudesche Gleichung (1) abgeleitet worden ist, hängt ihre Gültigkeit somit nicht mit der Gültigkeit der Formel von Drude zusammen. Sie ist auch nicht an die Höjendahlschen Modelle der Elektronenbahnen gebunden.

Um nun die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit einer Mischkristallreihe beim absoluten Nullpunkte aus der Gleichung (4) zu bekommen, wollen wir die mittleren freien Weglängen L_1 und L_2 als Funktionen von p und q berechnen. Wir nehmen dabei wie Höjendahl an, daß die beiden Atomarten statistisch regellos verteilt sind und setzen weiter der Einfachheit halber voraus, daß die freien Weglängen geradlinige Stücke der Gitterreihen sind. Die Konsequenzen dieser beiden Annahmen wollen wir nachträglich weiter besprechen.

1. Für die erste Berechnungsstufe denken wir uns eine große Reihe von Atomen der beiden Arten A und B in gleichen Abständen regellos verteilt. Ein Bruch der freien Weglängen eines längs der Reihe fortschreitenden Elektrons soll immer inmitten zweier Atome verschiedener Art stattfinden. Die freien Weglängen, in Atomabständen gerechnet, werden dann gleich der Zahl der Atome in den verschiedenen Gruppen von Atomen gleicher Art. Die Wahrscheinlichkeit einer Gruppe von n A-Atomen, die von zwei B-Atomen begrenzt sind, ist nun $p^n q^2$ und wir bekommen für die mittlere Weglänge L_1 der A-Atome, wenn d den Atomabstand bezeichnet

$$\frac{L_1}{d} = \frac{\sum\limits_{n=1}^{n=\infty} n\, p^n q^2}{\sum\limits_{n=1}^{n=\infty} p^n q^2} = \frac{p}{pq} = \frac{1}{q} \tag{5}$$

und in gleicher Weise für die B-Atome

$$\frac{L_2}{d} = \frac{1}{p}\,. \tag{5'}$$

2. Die oben benutzte Annahme, daß die freie Weglänge immer zwischen Atome verschiedener Art gebrochen wird, ist

die einfachst möglich. Da wir aber über diese Sache nichts Bestimmtes aussagen dürfen, ist es notwendig, daß wir uns auch über andere Möglichkeiten orientieren. Zum Beispiel können wir die Forderung stellen, daß jede Weglänge eine Gruppe von mindestens zwei benachbarten Atomen derselben Art enthalten muß. Die mittlere Zahl der A-Atome in den Gruppen von mindestens zwei ist

$$\frac{\sum\limits_{n=2}^{n=\infty} n\,p^n\,q^2}{\sum\limits_{n=2}^{n=\infty} p^n\,q^2} = \frac{p - p\,q^2}{p^2\,q} = \frac{1}{q} + 1, \tag{6}$$

und die Zahl der B-Atome demgemäß $1/p + 1$. Hierzu kommen noch $p\,q^2$ einsam liegende A-Atome und $p^2\,q$ einsame B-Atome oder im ganzen $p\,q^2 + p^2\,q = p\,q$ einsam liegende Atome. Verteilen wir diese gleichmäßig auf die Weglängen, deren Zahl ebenfalls $p\,q$ ($p^2\,q$ über A-Atome und $p\,q^2$ über B-Atome) ist, kommt auf jede Weglänge im Mittel ein einsames Atom und die mittleren Weglängen werden

$$\frac{L_1}{d} = \frac{1}{q} + 2 \quad \text{und} \quad \frac{L_2}{d} = \frac{1}{p} + 2. \tag{7}$$

3. Wir rechneten bis jetzt mit der vereinfachenden Annahme, daß die freien Weglängen inmitten zwischen zwei Atomen abbrachen und so immer eine ganze Zahl von Atomabständen waren. Da wir aber nicht genau wissen, wo die freien Weglängen beginnen oder enden, um so weniger, wenn der Bruch von einer Richtungsänderung begleitet ist, sind die abgeleiteten Ausdrücke bis auf eine Größe unsicher, die von der Natur der beiden Atomarten abhängig sein kann, die aber von der Zahl der Atome in der Weglänge unabhängig angenommen werden darf. Dieser Unsicherheit wird deshalb Rechnung getragen, indem wir setzen

$$\frac{L_1}{d} = \frac{1}{q} + \delta_1 \quad \text{und} \quad \frac{L_2}{d} = \frac{1}{p} + \delta_2, \tag{8}$$

wo δ_1 und δ_2 der betreffenden Mischkristallreihe charakteristische Konstanten sind, die ganze Zahlen nicht zu sein brauchen. Unter den zu der Gleichung (5) führenden Bedingung, daß die Weglängen immer zwischen zwei Atomen verschiedener Art abbrechen, ist zu erwarten, daß die δ von der Größenordnung ± 1 sein sollen. Sind die Bedingungen für den Abbruch dagegen ähnlich den unter 2. besprochenen, können auch größere positive Werte erwartet werden.

Die Ausdrücke (8) in der Gleichung (4) eingesetzt, geben unter Einführung der Abkürzungen

$$A'd = A, \qquad B'd = B \tag{9}$$

und

$$A\delta_1 = a, \qquad B\delta_2 = b, \tag{10}$$

für die Leitfähigkeit beim absoluten Nullpunkte

$$\varkappa_0 = A\frac{p}{q} + ap + B\frac{q}{p} + bq. \tag{11}$$

Im speziellen Falle großer Verdünnung, wenn z. B. q sehr klein ist, überwiegt in diesem Ausdrucke das erste Glied und es gilt annähernd, da p nahe gleich 1 ist, für den spezifischen Widerstand beim absoluten Nullpunkte

$$\varrho_0 = \frac{1}{\varkappa_0} = \frac{1}{A}q. \tag{12}$$

Wie wir später sehen werden, ist die Gleichung (11) gut geeignet, die aus experimentellen Resultaten berechneten Konzentrationskurven der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen wiederzugeben. Die Annahmen, die der Ableitung zugrunde lagen, fordern aber weiter, daß die Konstante A bzw. B für ein und dasselbe Metall in Kombination mit verschiedenen anderen immer nahe denselben Wert haben muß. Diese Forderung wird nun auch in mehreren Fällen erfüllt, allgemein gilt sie aber gar nicht. Die Theorie muß deshalb, um allgemeinere Geltung zu bekommen, notwendig erweitert werden.

Die nächstliegende Möglichkeit zu einer Erweiterung der Theorie betrifft den Einfluß der Atome der einen Art auf die naheliegenden Atome der anderen. Wir wollen diese Erweiterung nur für die ganz verdünnten Mischkristalle, wo die Verhältnisse besonders einfach liegen, näher diskutieren.

Wenn die Fremdatome (B-Atome) nur in der bis jetzt vorausgesetzten Weise einwirken, d. h. wenn die freien Weglängen nur dann gebrochen werden, wenn die Elektronen gerade an den B-Atomen ankommen, aber sonst wie im reinen Lösungsmittel (A-Metall) fortschreiten, ist der atomare Zusatzwiderstand

$\frac{\varrho_0}{q} = \frac{1}{A}$ (Gl. 12) eine dem Lösungsmittel charakteristische Konstante. Wir bezeichnen in diesem Falle die durch das Zusatzmetall hervorgerufene Widerstandserhöhung als eine primäre.

Wenn dagegen, wie wir jetzt zur Erweiterung der Theorie annehmen wollen, die Fremdatome noch auf ein, zwei oder mehrere der naheliegenden Atome des Lösungsmittels in der Weise störend einwirken, daß auch bei diesen ein Bruch der freien Weglängen erfolgt, bekommen wir, statt den ursprünglichen q Fremdatome, $2q$, $3q$ usw. Atome, die als Fremdatome wirksam sind. Der Widerstand wird entsprechend vergrößert, wenn auch nicht genau zweimal, dreimal usw., da die Atome, bei denen Bruch der Weglängen stattfindet, jetzt nicht unregelmäßig verteilt sind, sondern in Gruppen zusammenliegen. Die gemäß der Gleichung (12) berechnete Leitungskonstante A würde dann entsprechend zu klein ausfallen. Wir wollen in diesem Falle von einer sich zu der primären addierenden sekundären Widerstandserhöhung sprechen.

3. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei Mischkristallegierungen.

1. In reinen Metallen werden die freien Weglängen durch die Wärmebewegungen der Atome gebrochen. Wir bezeichnen die Wahrscheinlichkeit, daß eine Weglänge bei einem bestimmten Atome abbrechen soll, mit s. Es gelten dann für das reine Metall bei endlichen Temperaturen dieselben Gleichungen wie für die verdünnten Mischkristalle beim absoluten Nullpunkte, wenn wir s statt q einsetzen. Wir finden so gemäß (5) oder (8) näherungsweise

$$\frac{L}{d} = \frac{1}{s}\,. \tag{13}$$

Die Größe δ hat wohl auch hier ein Gegenstück, von dem aber, wenn L/d nicht zu klein ist, d. h. bei nicht zu hohen Temperaturen, abgesehen werden kann. Weiter ist in Analogie mit der Gleichung (12) der Widerstand des reinen Metalles

$$\varrho = \frac{1}{A} \cdot s\,. \tag{14}$$

2. In den verdünnten Legierungen wirken bei endlichen Temperaturen die Wärmebewegungen und die Fremdatome zur

Brechung der Weglängen zusammen. Die Wahrscheinlichkeit eines Bruches wird $p \cdot s + q$, und es gilt näherungsweise, wenn ϱ' der spezifische Widerstand des Mischkristalles ist,

$$\varrho' = \frac{1}{A}(p\,s + q) = \frac{1}{A}\left(s + q(1 - s)\right). \tag{15}$$

Aus (14) und (15) berechnen wir die atomare Widerstandserhöhung zu

$$\frac{\varrho' - \varrho}{q} = \frac{1}{A}(1 - A\,\varrho). \tag{16}$$

Sie soll somit bei jeder Temperatur für alle nur primär wirkenden Zusatzmetalle dieselbe sein und soll weiter bei mäßigen Temperaturen, wo $A\,\varrho$ noch klein ist gegen 1, von der Temperatur ziemlich unabhängig sein.

Die Gleichung (16) kann wegen (12) auch in der Form

$$\varrho' - \varrho = \varrho_0(1 - A\,\varrho) \tag{17}$$

geschrieben werden und gibt, nach der Temperatur deriviert,

$$\frac{d\varrho'}{dt} = \frac{d\varrho}{dt}(1 - A\,\varrho_0). \tag{18}$$

3. Um uns über die aus der Theorie folgende Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei konzentrierten Mischkristallen zu orientieren, nehmen wir als einfaches Beispiel eine völlig symmetrische Reihe, d. h. eine, wo sowohl die Leitungskonstanten A und B und die Konstanten a und b, wie auch die Temperaturfunktionen s der beiden Komponenten gleich sind. Wir führen hier die Rechnungen für $p = q = 0{,}5$ durch. Die mittleren freien Weglängen L_1 und L_2 sind dann auch gleich und wir bekommen aus (4)

$$\varkappa = A' L \tag{19}$$

und mit Rücksicht auf (9) für den absoluten Nullpunkt

$$\varrho_0 = \frac{1}{\varkappa_0} = \frac{1}{A}\,\frac{d}{L_0}. \tag{20}$$

Nun ist aber d/L_0, d. h. der inverse Wert der in Atomabständen gerechneten mittleren Weglänge, gleich der Wahrscheinlichkeit eines Abbruches einer Weglänge bei einem bestimmten Atome. Bei anderen Temperaturen kommt noch die Wahrscheinlichkeit s eines Abbruches wegen thermischen Einflusses hinzu und der gesamte Widerstand des Mischkristalles wird

$$\varrho' = \frac{1}{A}\left[\frac{d}{L_0} + \left(1 - \frac{d}{L_0}\right)s\right]. \tag{21}$$

Der thermische Anteil des Widerstandes des Mischkristalles wird dann

$$\varrho' - \varrho_0 = \frac{s}{A}\left(1 - \frac{d}{L_s}\right) \tag{22}$$

oder mit Rücksicht auf (14) und (20)

$$\varrho' - \varrho_0 = \varrho(1 - A\varrho_0). \tag{23}$$

Die Gleichung (23) kann auch in der Form

$$\varrho' - \varrho = \varrho_0(1 - A\varrho) \tag{24}$$

geschrieben werden und gibt, nach der Temperatur deriviert,

$$\frac{d\varrho'}{dt} = \frac{d\varrho}{dt}(1 - A\varrho_0). \tag{25}$$

(24) und (25) sind nun identisch mit den Gleichungen (17) und (18), die für verdünnte Mischkristalle abgeleitet wurden. Sie zeigen, daß, wenn nur $A\varrho$ klein ist gegen 1 der Zusatzwiderstand auch bei mittleren Konzentrationen von der Temperatur approximativ unabhängig sein soll. Diese approximative Unabhängigkeit des Zusatzwiderstandes ist bekanntlich eine allgemeine experimentelle Erfahrung. Wir kommen später in Abschnitt 8 auf die nähere numerische Prüfung spezieller Beispiele zurück.

4. Material für den Vergleich mit der Erfahrung.

Die Formel (10) gibt die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit beim absoluten Nullpunkte und kann deshalb nicht direkt geprüft werden. Die Temperaturabhängigkeit der Leitung in den Mischkristallegierungen ist aber eine solche, daß die Leitfähigkeit beim absoluten Nullpunkte jedenfalls näherungsweise berechnet werden kann. Erfahrungsgemäß (sowie in Übereinstimmung mit der vorliegenden Theorie) gilt nämlich approximativ für den Widerstand ϱ' einer Legierung bei einer beliebigen Temperatur

$$\varrho' = p\varrho_1 + q\varrho_2 + \varrho_0, \tag{26}$$

wenn ϱ_1 und ϱ_2 die spezifischen Widerstände der Komponenten bei derselben Temperatur sind und $p\varrho_1 + q\varrho_2$ also den linear interpolierten Widerstandswert bezeichnet, während ϱ_0 eine von der Temperatur unabhängige Größe, der Zusatzwiderstand, ist. Mit abnehmender Temperatur gehen ϱ_1 und ϱ_2 gegen

Null und ϱ' somit gegen ϱ_0, und die spezifische Leitfähigkeit beim absoluten Nullpunkte wird annähernd

$$\varkappa_0 = \frac{1}{\varrho_0} = \frac{1}{\varrho' - p\,\varrho_1 - q\,\varrho_2} \,. \tag{27}$$

Es liegen zurzeit einigermaßen ausführliche Messungen an neun vollständigen oder nahe vollständigen Mischkristallreihen vor. **Matthiesen**[1]) untersuchte bei 20° C. 17 AuAg-Legierungen und 13 AuCu. **Roberts**[2]) bei Zimmertemperatur 15 AuAg, **Strouhal** und **Barus**[3]) bei 0° 7 AuAg, **Feussner**[4]) bei verschiedenen Temperaturen 13 CuNi, **Kurnakow** und **Žemcžužy**[5]) bei 25° und 100° 9 InPb, **Clay**[6]) bei vier Temperaturen zwischen 0° und −253° 7 AuAg, **Geibel** bei 0° und 160° 9 AuPd[7]) samt 9 AgPd und 9 PdPt[8]), **Kurnakow** und **Nikitinsky**[9]) bei sechs Temperaturen zwischen 0° und 100° 6 KRb, **Kurnakow Žemcžužny** und **Zasedetelev**[10]) bei 25° und 100° 25 AuCu, **Sedström** bei 0° und 100° 20 AuAg, 11 AuCu und 16 CuNi[11]) samt 17 AuPd, 20 AgPd und 20 CuPd[12]) und später bei 0° 17 AuCu.[13])

Aus diesen Messungen sind nun gemäß der Gleichung (27) die für den absoluten Nullpunkt geltenden Leitfähigkeitswerte $\varkappa_0$ berechnet und verglichen. Mit der Ausnahme der Reihen AuCu und AuPd stimmen die Messungen verschiedener Forscher an derselben Reihe gut überein. Auch die Messungen bei verschiedenen Temperaturen geben im allgemeinen leidlich gut übereinstimmende Werte für $\varkappa_0$. Für die Prüfung sind, wenn Messungen bei mehreren Temperaturen vorliegen, die bei der tiefsten bevorzugt worden, weil hier die beste Annäherung an den wahren $\varkappa_0$-Werten zu erwarten sind. Nur bei den Messungen von Sedström, wo nebenbei den als Hauptzweck der Untersuchung gemessenen Thermokräften, der Widerstand an gewalzten Stäbchen von nur etwa 2 cm Länge ermittelt wurde, sind, um die zufälligen Fehler zu vermindern, Mittelwerte aus den Messungen bei 0° und 100° benutzt worden.

---

[1]) A. **Matthiesen**, Pogg. Ann. **110**. S. 190. 1860.

[2]) C. **Roberts**, Phil. Mag. **6**. S. 57. 1879.

[3]) V. **Strouhal** u. C. **Barus**, Abh. d. K. Böhm. Ges. d. Wiss. **6**. S. 12. 1883.

[4]) K. **Feussner**, Elektrotechn. Zeitschr. **13**. S. 99, 1892.

[5]) N. **Kurnakow** u. S. F. **Zemcžužny**, Zeitschr. f. anorg. Chem. **64**. S. 149. 1909.

[6]) J. **Clay**, Jahrb. d. Radioakt. S. 383, 1911.

[7]) W. **Geibel**, Zeitschr. f. anorg. Chem. **69**. S. 38. 1911.

[8]) W. **Geibel**, Zeitschr. f. anorg. Chem. **70**. S. 240. 1911.

[9]) N. **Kurnakow** u. A. J. **Nikitinsky**, Zeitschr. f. anorg. Chem. **88**. S. 157. 1914.

[10]) N. **Kurnakow**, **Zemcžužny** u. **Zasedetelev**, Journ. of the Inst. of Met. **15**. S. 305. 1916.

[11]) E. **Sedström**, Ann. d. Phys. **59**. S. 134. 1919.

[12]) E. **Södström**, Diss. Stockholm (Lund) 1924.

[13]) E. **Sedström**, Ann. d. Phys. **75**. S. 549. 1924.

Außerdem liegen noch eine große Menge Untersuchungen an unvollständigen Mischkristallreihen vor. Besonders reichhaltig ist das Material für verdünnte Mischkristalle. Norbury[1]) hat eine ausführliche Bearbeitung dieses Materials gegeben.

Das ganze Gebiet der Elektrizitätsleitung in Legierungen ist von A. Schulze in Guertlers[2]) Handbuch der Metallographie ausführlich referiert worden.

5. Vollständige Mischkristallreihen nahe verwandter Metalle: AuAg, AuCu, PdPt, PbIn und KRb.

In den bis jetzt untersuchten vollständigen Mischkristallreihen, deren Komponenten dieselbe Gruppe des periodischen Systems gehören, d. h. AuAg, AuCu, PdPt und KRb, sowie im Falle PbIn, wo die Komponenten auch nahe verwandt sind, sind die Konzentrationskurven der berechneten $\varkappa_0$-Werte einfache „Kettenlinien“ (bei AuCu doch nur unter gewissen Bedingungen), die innerhalb der Meßfehler durch die Gleichung (11) dargestellt werden können. Die experimentellen Werte, die Kurven und die Formeln zu ihrer Berechnung sind in den Figg. 1—5 zu sehen.

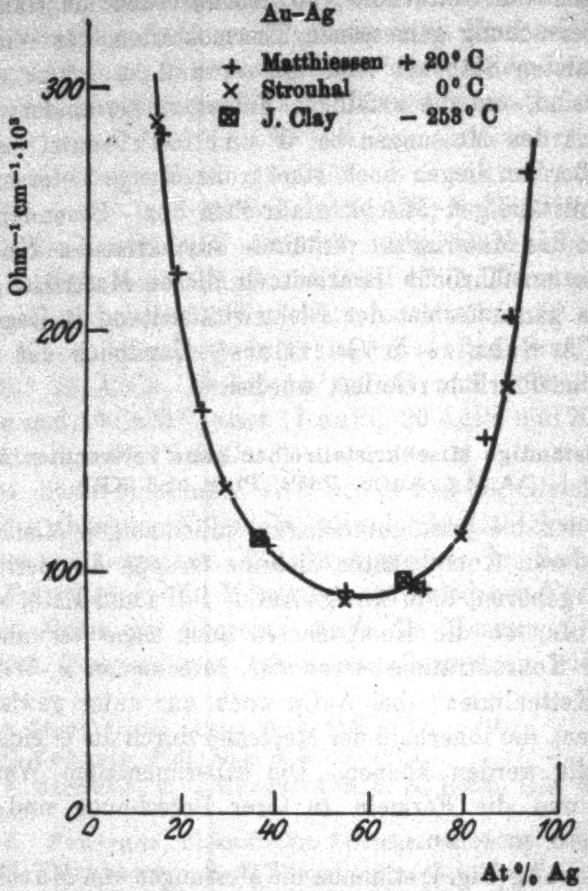
Bei AuAg (Fig. 1) stimmen die Messungen von Matthiesen, Strouhal und Barus, Clay und Sedström gut überein, während die von Roberts von den übrigen deutlich abweichen. Der verhältnismäßig große Widerstand des von Roberts benutzten Goldes zeigt aber, daß sein Ausgangsmaterial wenig rein gewesen ist, und wir können deshalb seine Messungen außer Rechnung lassen.

---

1) A. L. Norbury, Proc. Faraday Soc. Dez. 1920.

2) W. Guertler, Metallographie 2. Heft 6. 1924.

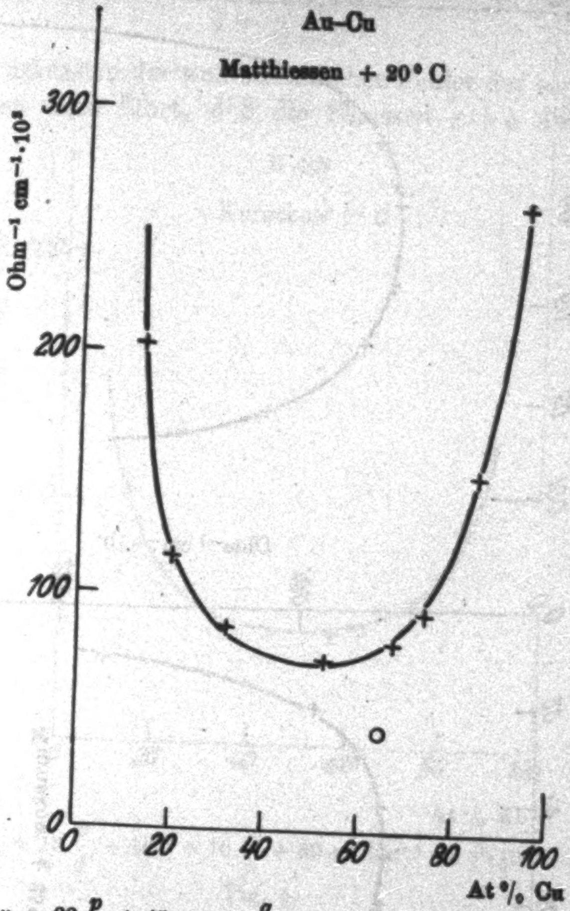
Bei AuCu (Fig. 2) geben die Messungen von Matthiesen an ziemlich schnell abgekühlten Legierungen eine einfache Kettenlinie. Die ersten Messungen von Sedström geben ebenfalls eine Kettenlinie, die auf der Goldseite recht gut mit der von Matthiesen übereinstimmt, die aber auf der Kupferseite stark nach unten abweicht. Sedström gibt aber für das Kupfer selbst einen etwa doppelt zu großen Widerstandswert an, und da es deshalb nicht ausgeschlossen ist, daß er für die Herstellung dieser Legierungsreihe verunreinigtes Kupfer benutzt hat, müssen wir seine Messungen hier außer Rechnung



$$\varkappa_0 = 27\frac{p}{q} + 80\,p + 27\frac{q}{p} + 45\,q \ \text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}\cdot 10^3$$

Fig. 1.

lassen. Kurnakow, Žemčužny und Zasedatelev fanden ferner (und Sedström hat auch Ähnliches gefunden), daß bei Temperaturen unterhalb etwa 370° sich die Verbindungen AuCu und $AuCu_3$ ausbilden. Die Leitfähigkeitskurven für Legierungen,

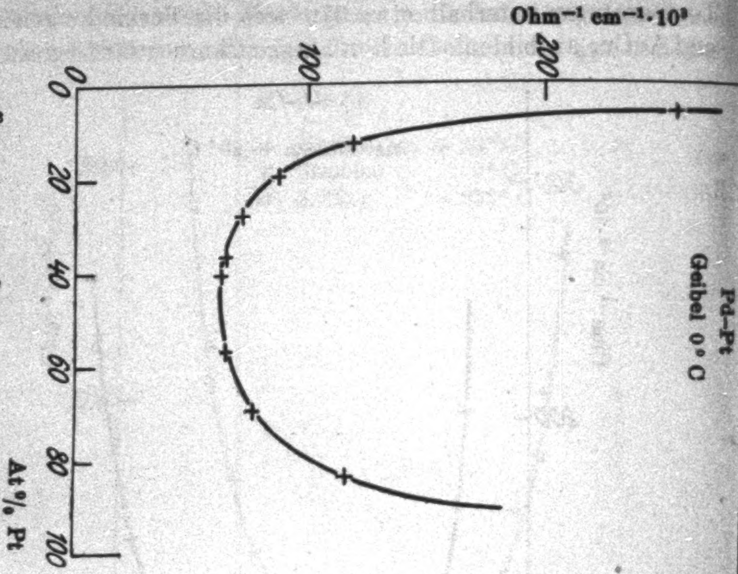


$$\varkappa_0 = 22\frac{p}{q} + 45\,p + 20\frac{q}{p} + 45\,q \ \text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}\cdot 10^3.$$

Fig. 2.

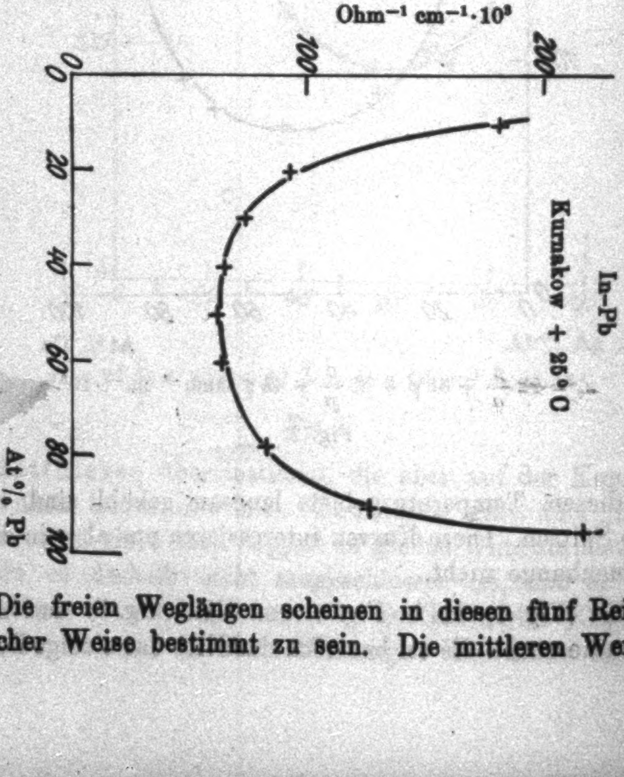
die in diesem Temperaturgebiete langsam gekühlt sind, zeigen deshalb Spitzen. Diese Kurven interessieren uns aber in diesem Zusammenhange nicht.

PdPt (Fig. 3), InPb (Fig. 4) und KRb (Fig. 5) sind nur je einmal untersucht. Es sei bemerkt, daß KRb das einzige Beispiel einer raumzentrierten Struktur ist, die übrigen Legierungsreihen sind, vielleicht mit Ausnahme von InPb, flächenzentriert kubisch.



$$\varkappa_0 = 12\,\frac{p}{q} + 35\,p + 14\,\frac{q}{p} + 40\,q \text{ Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}\cdot 10^3.$$

Fig. 3.



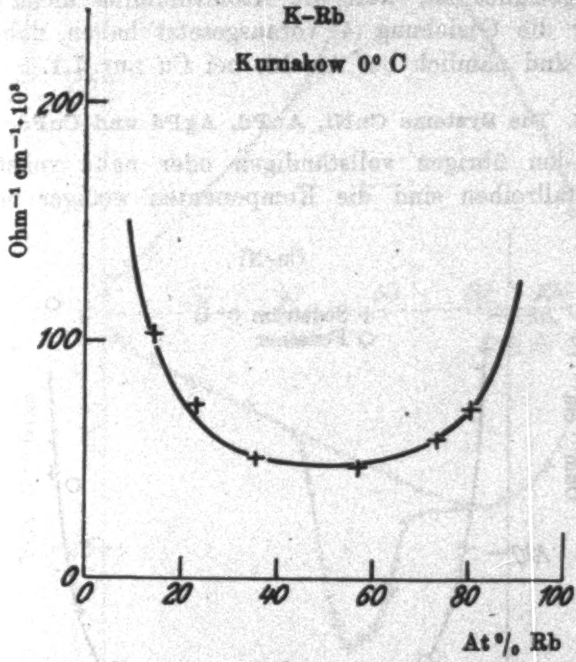
$$\varkappa_0 = 18\,\frac{p}{q} + 15\,p + 8\,\frac{q}{p} + 60\,q \text{ Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}\cdot 10^3.$$

Fig. 4.

Die freien Weglängen scheinen in diesen fünf Reihen in ähnlicher Weise bestimmt zu sein. Die mittleren Werte der durch die Gleichung (8) definierten Größen δ sind nämlich nahe gleich. Die δ sind durch Gleichung (10) mit den experimentell bestimmten Konstanten A, B, a und b verknüpft. Wir berechnen aber am sichersten einen mittleren Wert für δ aus

$$\delta = \frac{a+b}{A+B},$$

weil die Diskussion der wahrscheinlichen Fehler der berechneten Konstanten dazu führt, daß die Summen $a+b$ und $A+B$



$$\varkappa_0 = 13\frac{p}{q} + 18p + 10\frac{q}{p} + 80q \text{ Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}\cdot 10^3.$$

Fig. 5.

viel besser bestimmt werden können als die einzelnen Konstanten selbst, und daß besonders zwischen a und b schon durch kleine Fehler leicht große Verschiebungen hervorgerufen werden können. Wir finden nun:

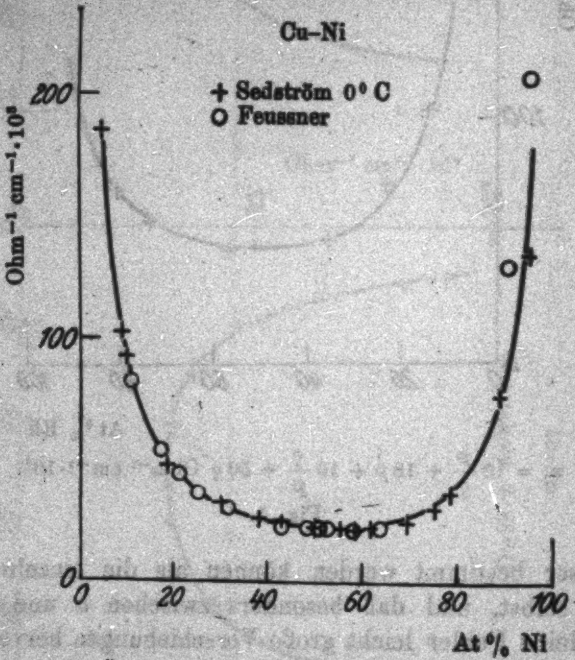
AuAg: 2,3
AuCu: 2,1
PdPt: 2,9
InPb: 2,9
KRb: 2,1

Die Ausdehnung der freien Weglängen könnte z. B. eine derartige sein, die wir in Abschnitt 2 unter 2. besprochen haben.

Eine gemeinsame Komponente haben wir unter diesen Reihen nur für AuAg und AuCu. Die Werte von A sind dabei 27 und 22. Der Unterschied ist wohl größer als die Fehler bei der Berechnung. Es muß aber berücksichtigt werden, daß das System AuCu für genaue Konstantenbestimmung ungeeignet ist, weil die Atomvolumina nicht, wie wir schon für die Gleichung (4) vorausgesetzt haben, nahe gleich sind, sie sind nämlich bei Au 10, bei Cu nur 7,1.

6. Die Systeme CuNi, AuPd, AgPd und CuPd.

Bei den übrigen vollständigen oder nahe vollständigen Mischkristallreihen sind die Komponenten weniger nahe verwandt. Die Systeme CuNi, AuPd, AgPd und CuPd haben eine Komponente aus je der Gruppen NiPdPt und CuAgAu, die im



$$\varkappa_0 = 9\frac{p}{q} + 10p + 9\frac{q}{p} + 0q \text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}\cdot 10^3.$$

Fig. 6.

periodischen Systeme aneinander liegen, zwischen denen aber, wie bekannt, ein Sprung in den elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Metalle besteht. Die Leitfähigkeitskurven

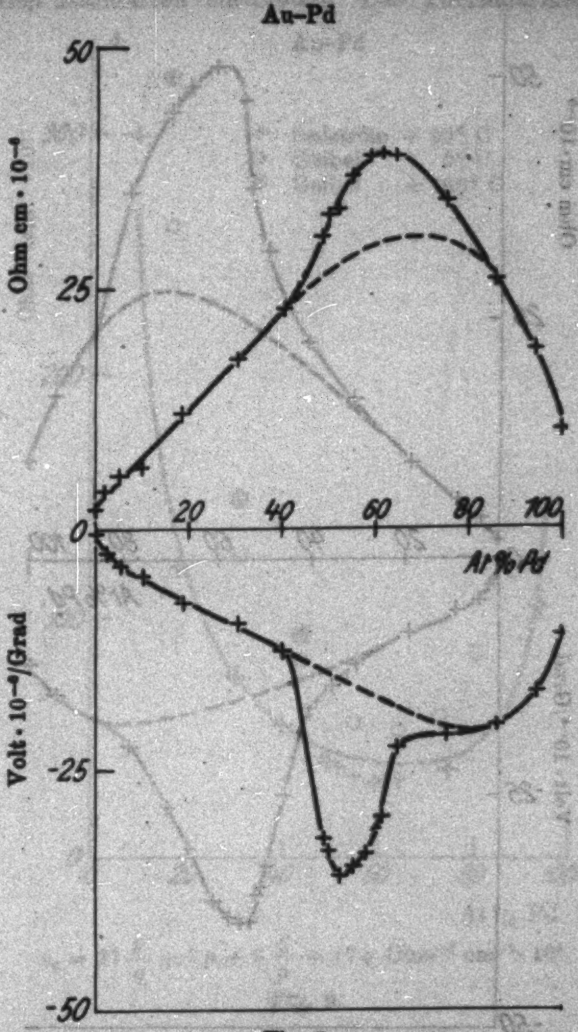


Fig. 7.

dieser Reihen gehören auch in keinem Falle zu demselben einfachen Typus, den wir im vorigen Abschnitt durchgehend gefunden haben.

Das System CuNi ist von Feussner und Sedström untersucht worden und ihre Messungen stimmen gut überein, nur mit Ausnahme der Ni-reichsten Legierungen, wo, vielleicht wegen verschiedener Reinheit des Ausgangsmaterials, eine kleine Abweichung vorhanden ist. Die Leitfähigkeitskurve ist zwar eine einfache Kettenlinie, sie unterscheidet sich aber von den Kurven des vorigen Abschnitts teils durch ein kleineres δ gleich etwa 0,5 und teils dadurch, daß der Wert von Δ für

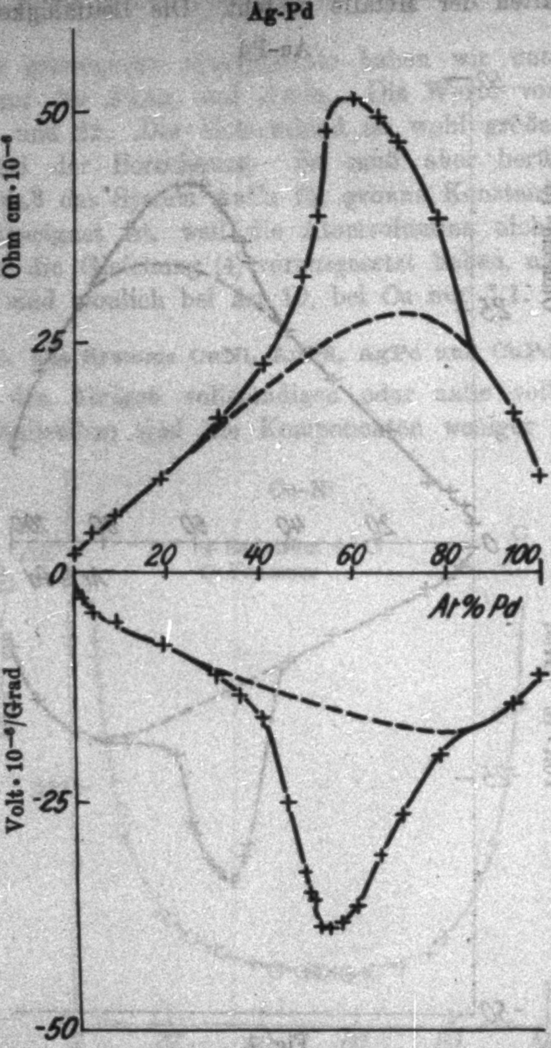
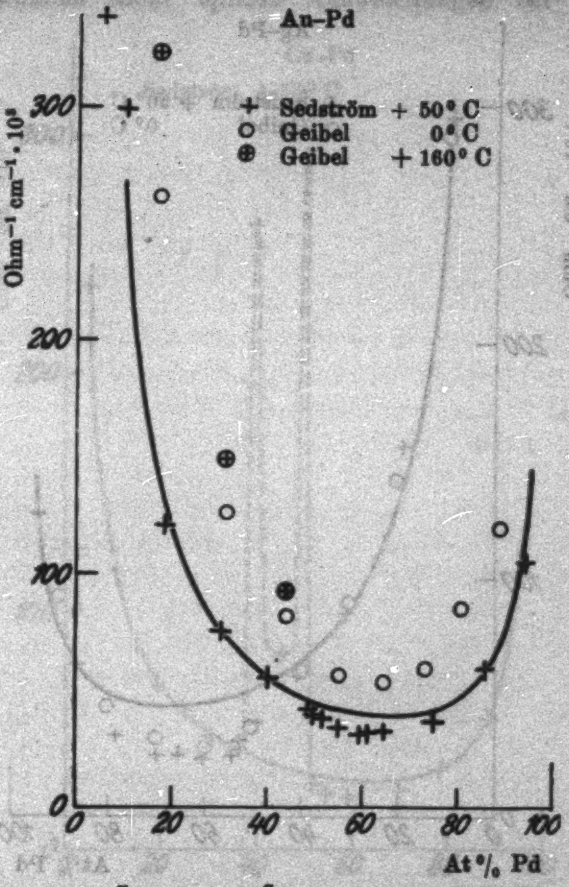


Fig. 8.

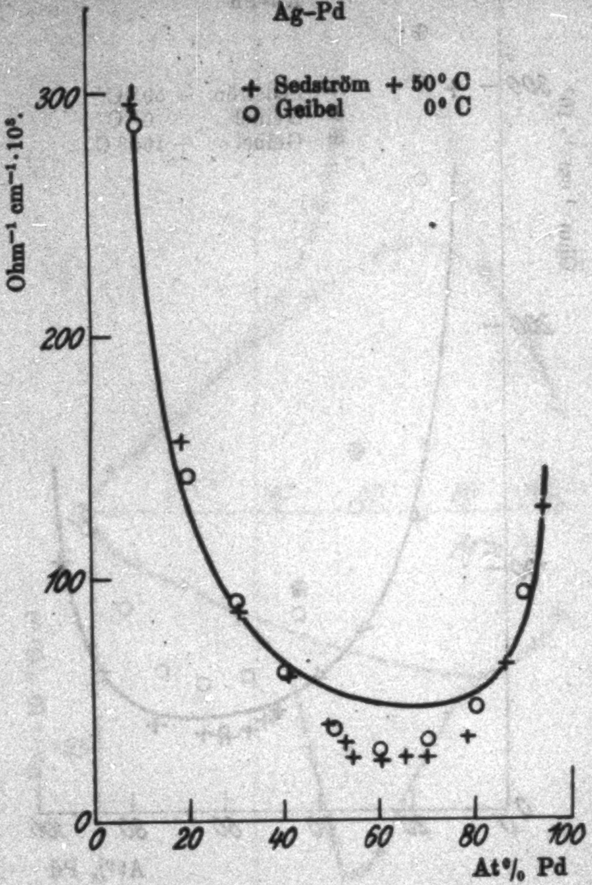
Cu nur etwa halb so groß ist wie in AuCu. Das letztere sollte dann zeigen, daß jedenfalls auf der Kupferseite sekundäre Widerstandserhöhung wegen gegenseitiger Einwirkung der beiden Atomarten stattfindet. Das Thermokraftdiagramm, das für gegenseitige Einwirkungen der Komponente oft empfindlicher ist als das Leitfähigkeitsdiagramm, zeigt auch bei **Sedström** ein mit sinkender Temperatur schärfer werdendes Knie in der Nähe des „Konstantans“ bei 40 Atomprozent Ni.



$$\varkappa_0 = 27\frac{p}{q} + 7p + 6\frac{q}{p} + 17q \text{ Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}\cdot 10^3.$$

Fig. 9.

Die Systeme AuPd und AgPd sind von **Geibel** und **Sedström** untersucht worden. Die Messungen der beiden stimmen bei AgPd gut überein, unterscheiden sich dagegen bei Au Pd sehr stark, ohne daß die Ursache hierzu noch angegeben werden kann. Wir glauben die Messungen von Sedström bevorzugen zu müssen, teils weil seine Legierungen gut getempert waren und zwar unter Vakuum, was wegen der großen Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium von Bedeutung ist, teils weil der Zusatzwiderstand bei Geibel an der Goldseite außergewöhnlich temperaturabhängig ist (vgl. Fig. 9).

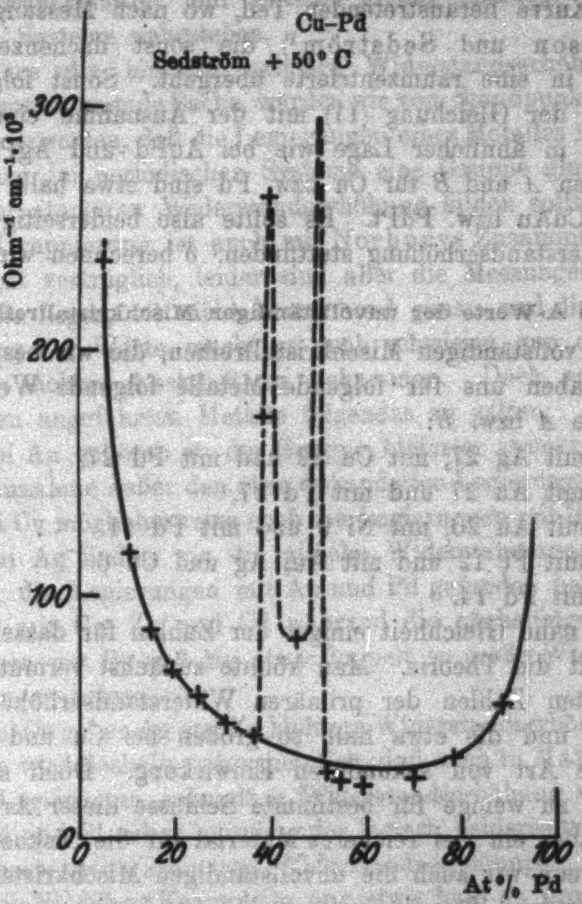


$$\varkappa_0 = 27\frac{p}{q} + 20p + 6\frac{q}{p} + 20q \ \text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}\cdot 10^3.$$

Fig. 10.

Die Konzentrationsdiagramme der elektrischen Eigenschaften dieser beiden Systeme geben keine einfach gebogenen

Kurven, wie man am besten aus den Widerstands- und Thermokraftkurven ersehen kann (Fig. 7 und 8). Sie können aber als einfache Bogen mit superponierten sackförmigen, im Thermokraftdiagramme mehr spitzen Ausweichungen bei mittleren



$$\varkappa_0 = 11\,\frac{p}{q} + 28\,p + 6\,\frac{q}{p} + 2\,q \text{ Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}\cdot 10^3.$$

Fig. 11.

Konzentrationen aufgefaßt werden. Für die Bogen selbst werden die $\varkappa_0$-Werte von der Gleichung (11) recht gut wiedergeben, wenn wir für Au und Ag dieselben $\varDelta$-Werte wie in AuAg einsetzen, für Pd aber nur einen halb so großen Wert wie in PdPt benutzen. An der Pd-Seite sollte also sekundäre

Widerstandserhöhung stattfinden. Die berechneten δ-Werte sind 0,7 für AuPd und 1,2 für AgPd.

Die von Sedström untersuchte Reihe Cu Pd (Fig. 11) hat zwischen etwa 40 und 50 Atomprozent einen aus der übrigen Kurve heraustretenden Teil, wo nach Messungen von Holgersson und Sedström[1]) die sonst flächenzentrierte Struktur in eine raumzentrierte übergeht. Sonst folgen die $\varkappa_0$-Werte der Gleichung (11) mit der Ausnahme einer Ausweichung in ähnlicher Lage wie bei AuPd und AgPd. Die Konstanten A und B für Cu bzw. Pd sind etwa halb so groß wie bei CuAu bzw. PdPt. Es sollte also beiderseitig sekundäre Widerstandserhöhung stattfinden. δ berechnen wir zu 1,8.

7. Die A-Werte der unvollständigen Mischkristallreihen.

Die vollständigen Mischkristallreihen, die wir besprochen haben, gaben uns für folgende Metalle folgende Werte der Konstante A bzw. B:

Au mit Ag 27, mit Cu 22 und mit Pd 27.
Ag mit Au 27 und mit Pd 27.
Cu mit Au 20, mit Ni 9 und mit Pd 11.
Pd mit Pt 12 und mit Au, Ag und Cu 6.
Pt mit Pd 14.

Die nahe Gleichheit einiger der Zahlen für dasselbe Metall stützt die Theorie. Man könnte zunächst vermuten, daß die größten Zahlen der primären Widerstandserhöhung entsprechen und die etwa halb so großen bei Cu und Pd die einfachste Art von sekundären Einwirkung. Doch sind die Beispiele zu wenige für bestimmte Schlüsse dieser Art. Wir können aber ein viel reicheres Material für die Diskussion erhalten, wenn wir auch die unvollständigen Mischkristallreihen mitnehmen und für die ganz verdünnten Legierungen gemäß der Gleichung (16) die bei gewöhnlichen Temperaturen mit A nahe gleichen Größen

$$\frac{A}{1 - A\varrho} = \frac{q}{\varrho' - \varrho}, \tag{28}$$

d. h. die inversen Werte der atomaren Widerstandszunahmen berechnen und vergleichen.

---

1) S. Holgersson und E. Sedström, Ann. d. Phys. 18. S. 143. 1924.

Wie schon erwähnt, hat Norbury aus dem bis 1920 vorliegenden Meßmateriale die atomare Widerstandserhöhung berechnet und zusammengestellt. Er findet dabei, daß die Widerstandszunahme im allgemeinen um so kleiner ist, je mehr Lösungsmittel und gelöstes Metall einander im periodischen Systeme nahestehen.

Wäre die einfache primäre Widerstandserhöhung eine häufig vorkommende Sache, würden wir vom Standpunkte unserer Theorie erwarten, daß die Legierungen eines Metalles mit seinen Nachbarn im periodischen Systeme eine Gruppe gleicher und kleinster atomaren Widerstandserhöhung bilden sollten. Eine solche Gruppierung ist auch mit Norburys Zusammenstellung recht gut verträglich, leider sind aber die Messungen, die ihr zugrunde liegen, oft nicht hinreichend genau, und die zufällige Streuung der Werte macht es noch schwierig, von der Gruppierung sichere Auskunft zu bekommen. Doch scheint für die oben angeführten Metalle folgendes zu gelten:

Bei Au gehören zu der Gruppe kleinster atomarer Widerstandszunahme außer den oben behandelten Legierungen mit Ag, Pd und Cu möglicherweise noch die Legierungen mit Hg und Cd.

Bei Ag finden wir die gleiche Widerstandszunahme, die wir für die Legierungen mit Au und Pd gefunden haben, auch für die mit Cu, Zn und Cd während die nächstfolgenden Legierungen mit Pt und Mg etwa doppelt so große Widerstandserhöhungen zeigen.

Bei Cu geben Ag und Zn kleinere Widerstandserhöhungen als Au. Es wird deshalb wahrscheinlich, daß auch in Matthiesens CuAu-Legierungen sekundäre Widerstandserhöhung vorkommt.

Pd und Pt geben, miteinander legiert, beiderseits die kleinsten observierten atomaren Widerstandserhöhungen.

Bei Ni geben Fe und Co nur etwa halb so große Widerstandszunahme wie Cu.

Von dem oben erhaltenen $\varDelta$-Werte steht also nur bei den folgenden nichts der Annahme entgegen, daß sie der primären Widerstandserhöhung entsprechen:

Au 27, Ag 27, Pt 14 und Pd $12 \cdot 10^3$ $\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Für die nähere experimentelle Prüfung der Theorie ist es vor allem notwendig, daß neue ausführliche und genaue Messungen an verdünnten Mischkristallen angestellt werden.

8. Prüfung der Temperaturabhängigkeit.

1. Als erstes Beispiel zur Prüfung der in Abschnitt 3 erhaltenen Beziehungen nehmen wir die Messungen von **Clay** an fünf verdünnten Gold-Silberlegierungen bei vier Temperaturen zwischen – 253° und 0° C., welche die genauesten und ausführlichsten bis jetzt vorliegenden Messungen an verdünnten Mischkristallen sein dürften. **Clay** hat selbst aus den Messungen die atomaren Zusatzwiderstände berechnet und findet bei ihnen eine ziemlich starke Abhängigkeit sowohl von der Temperatur wie von der Konzentration. Eine nähere Prüfung der Sache zeigt aber, daß dies nach aller Wahrscheinlichkeit auf die Benutzung von ungeeigneten Werten für das reine Gold zurückgeführt werden muß, die Ursache mag Bearbeitungsunterschiede oder anderes sein. Vergleichen wir, was richtiger sein dürfte, die Legierungen miteinander, so bekommen wir teils eine nur kleine Konzentrationsabhängigkeit der atomaren Widerstandszunahme, teils eine Temperaturabhängigkeit, die innerhalb den zufälligen Fehlern mit den Forderungen der Theorie genau übereinstimmen. Wir berechnen in der Tab. 1 gemäß der Gleichung (17) die Konstante A für

Tabelle 1.

Widerstand von Gold-Silberlegierungen in Mikroohm. cm nach J. **Clay**.

Volumprozent Ag	Nr.	0°	– 103,83°	– 182,73°	– 252,92°
0,726	1	2,371	1,530	0,881	0,307
0,872	2	2,416	1,570	0,916	0,359
0,960	3	2,444	1,596	0,940	0,380
1,586	4	2,637	1,806	1,161	0,606
2,550	5	2,930	2,093	1,443	0,876
Atomare 1) Widerstandszunahme × 100	4 – 1	0,309	0,321	0,326	0,348
	5 – 2	0,306	0,312	0,314	0,308
	Mittel	0,307	0,317	0,320	0,328
$A \cdot 10^{-8}$ nach Gleich. (17) 2)		30,4	30,3	30,6	30,4

---

1) 1 Volumprozent ist hier sehr nahe gleich einem Atomprozent.

2) In der Korrektionsgröße $A\,\varrho$ ist $A = 30 \cdot 10^{-8}$ gesetzt, und für ϱ auf reines Gold extrapolierte Werte benutzt werden.

verschiedene Temperaturen und finden ganz übereinstimmende Werte. Der hier erhaltene Wert $A = 30{,}5$ stimmt auch mit dem aus den älteren Messungen an den mehr konzentrierten Legierungen nach der Gleichung (11) berechneten Wert $A = 27$ leidlich gut überein. Der höhere Wert ist vielleicht der sicherste.

2. Als zweites Beispiel nehmen wir die von Geibel zwischen 0° und 160° untersuchten Palladium-Platinlegierungen. Pd und Pt haben bei derselben Temperatur nahe gleiche spezifische Widerstände, und außerdem haben wir in Abschnitt 6 die Größen A (= 12) und B (= 14) nahe gleich groß gefunden. Die Reihe erfüllt deshalb besonders gut die Bedingungen, unter denen wir in Abschnitt 3 die Temperaturabhängigkeit einer Legierung mittlerer Konzentration berechnen konnten. Wir prüfen die Theorie am schärfsten an der Gleichung (18) für verdünnte und an der damit identischen (25) für nahe 50-prozentige Legierungen. Zum Vergleich eignen sich von den untersuchten Legierungen am besten die verdünnteste mit 5,7 und die meist konzentrierten mit 45,0 und 56,2 Atomprozent Pt. Die Tab. 2 enthält für diese Legierungen sowie die reinen Metallen die Widerstände ϱ' (bzw. ϱ) bei 0° C, die hieraus nach der Gleichung (26) berechneten Zusatzwiderstände ϱ_0, die observierten Mittelwerte für $\frac{d\varrho'}{dt}$ zwischen 0° und 160° und die nach (18) bzw. (25) unter Anwendung des mittleren Wertes $A = 13 \cdot 10^3$ berechneten $\frac{d\varrho'}{dt}$. Die Theorie gibt, wie die Tabelle zeigt, die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes auch bei mittleren Konzentrationen richtig wieder.

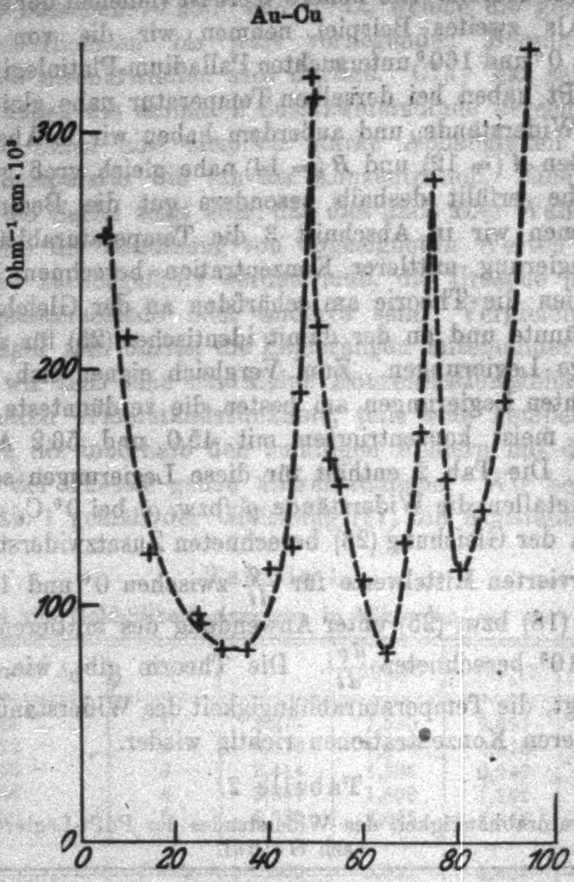
Tabelle 2.

Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der PdPt-Legierungen nach Geibel.

Atomprozent Pt	Mikroohm · cm		$\frac{\text{Mikroohm} \cdot \text{cm}}{100^\circ}$	
	ϱ' bei 0°	ϱ_0	$\frac{d\varrho'}{dt}$ obs.	$\frac{d\varrho'}{dt}$ ber.
0	10,6	0	3,5	(3,5)
5,8	14,4	3,9	3,1	3,3
45,0	26,4	16,0	2,6	2,7
56,2	25,7	15,8	2,6	2,8
100	10,1	0	3,5	(3,5)

9. Widerstand und Atomverteilung.

Die einfache Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration [Gleichung (11)], die unter der Annahme ungeordneter Atomverteilung abgeleitet wurde, entspricht bei mehreren Misch-



Kurnakow + 25° C At % Cu

Fig. 12.

kristallreihen die Erfahrung sehr gut. Wir sind aber zwei verschiedenen Arten von Abweichungen von dieser einfachen Konzentrationsabhängigkeit begegnet. Die eine ist die in den Leitfähigkeitskurven nach oben gerichteten Spitzen, z. B. bei PdCu und Pd_2Cu_3 (Fig. 11) und bei AuCu und $AuCu_3$ Fig. 12). Die andere ist die sackförmige Ausweichung nach unten, die in den Leitungsdiagrammen von PdAu, PdAg und PdCu vorhanden sind.

Die Theorie vermag in der Tat diese beiden Erscheinungen zu erklären, wenn für die Konzentrationsgebiete, wo sie auftreten, eine mehr oder minder vollständig geordnete Verteilung der Atome angenommen wird. Wir wollen dies an einem einfachen Beispiele zeigen. Wir stellen uns ein ebenes Gittermodell vor mit gleicher Zahl von *A*- und *B*-Atome, abwechselnd wie die schwarzen und weißen Felder eines Schachbrettes angeordnet. Bewegen sich die Elektronen entweder längs den Diagonalreihen oder auch, wie es sich Höjendahl vorstellt, im Zickzack parallel mit den Quadratenseiten, gehen sie nie zwischen Atome verschiedener Art über. Die freien Weglängen werden deshalb nur durch die Wärmebewegungen der Atome gebrochen, und die Legierung muß sich, sowohl betreffend die Größe der Leitfähigkeit wie Temperaturabhängigkeit derselben, wie ein reines Metall verhalten. Dies ist gerade, was wir von den Metallverbindungen, die die Spitzen der Leitfähigkeitsdiagramme bilden, erfahrungsgemäß wissen.

Wenn dagegen die Elektronen sich längs den seitenparallelen Reihen bewegen, gehen sie jedesmal zwischen Atome verschiedener Art über. Die freie Weglänge wird in diesem Falle kleiner, als wenn die Atome unregelmäßig verteilt wären, z. B. für den Fall, daß die Weglänge bei jedem Übergang zwischen Atome verschiedener Art inmitten zwischen ihnen gebrochen wird, wird sie gleich 1 statt $1/q = 2$. Der Zusatzwiderstand muß unter Beibehaltung seiner temperaturunabhängigen Charaktere vergrößert werden. Diese Modelle sind gut geeignet, die erwähnten Erscheinungen bei den Palladiumlegierungen zu erklären, wenn man hier um 50 Atomprozent eine Neigung zu geordneter Atomverteilung annimmt. Ist die Erklärung richtig, wird es jedenfalls fraglich, ob die Guertlersche Definition einer Metallverbindung, nach der eine solche immer eine Spitze im Leitfähigkeitsdiagramme zeigen muß, aufrecht erhalten werden kann.

Die Erfahrungen auf dem Gebiete der Elektrizitätsleitung stützen somit die Auffassung, daß die Atomverteilung in den wirklich hergestellten und untersuchten Legierungen im allgemeinen eine ungeordnete ist und daß die von **Tammann** behauptete Ordnung nur ausnahmsweise vorkommt.[1])

10. Berechnung von mittleren Weglängen und Elektronengeschwindigkeiten.

Aus den Gleichungen (13) und (14) berechnen wir mit Hilfe der am Ende des 7. Abschnittes angeführten Λ-Werte die folgenden in Atomabstände ausgedrückten mittleren freien Weglängen bei 0°:

Au 17, Ag 24, Pt 8 und Pd 8.

Diese Zahlen dürften, wenn fehlerhaft, eher zu groß als zu klein sein. Erstens haben wir nämlich vorausgesetzt, daß die der Berechnung zugrunde gelegten Werte der primären Widerstandserhöhung entsprechen, und wenn diese Behauptung falsch ist, sind die Λ-Werte zu klein, die L-Werte zu groß berechnet. Zweitens haben wir alle unsere Gleichungen unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Elektronenbahnen geradlinige Stücke der Atomreihen sind. Es könnte aber sein, daß die Elektronenbewegungen in Wirklichkeit unregelmäßig sind, und daß wir für diesen mathematisch beschwerlichen Fall ähnliche Übereinstimmung mit der Erfahrung erreichen sollten. Die obigen Zahlen, die dann die Zahl der Atomübergänge auf einem nicht geradlinigen Wege des Elektrons geben sollten, würden dann größer sein als die geradlinigen Abstände zwischen Beginn und Ende der freien Weglänge.

Wir haben schon hervorgehoben, daß die Gültigkeit der aus Gleichung (4) abgeleiteten Beziehungen, die wir an der Erfahrung geprüft haben, nicht notwendig die Gültigkeit der **Drude**schen Gleichung (1) und die **Höjendahl**schen Modelle der Elektronenbewegungen zur Folge hat. Es wird auch zweifelhaft, ob die Elektronengeschwindigkeiten, die wir aus den obigen Werten der Weglängen gemäß der **Drude**schen Gleichung (1) berechnen, für die **Höjendahl**schen Modelle ausreichen. Für unsere 4 Beispiele berechnen wir aus (1), indem

---

1) Vgl. G. **Borelius**, Ann. d. Phys. **74**. S. 216. 1924 und G. **Tammann**, Ann. d. Phys. **75**. S. 212. 1924.

wir die Atomabstände $d = 1/\sqrt[3]{N}$ setzen, die folgenden Elektronengeschwindigkeiten:

Au 8, Ag 8, Pt 17 und Pd $19 \cdot 10^6$ cm/sec.

welche Werte eher zu groß als zu klein sein dürften. Höjendahl berechnet zwar für Eisen einen viel höheren Wert $4{,}3 \cdot 10^8$. Man kann aber auf diesen Wert nicht bauen, weil Eisen als ferromagnetisches Metall mit seiner eigentümlichen Temperaturabhängigkeit des Widerstandes aus dem Rahmen des Wienschen Theories, soweit sie bis jetzt entwickelt worden ist, hinausfällt.

Es ist mir zuletzt eine angenehme Pflicht Hrn. phil. Cand. C. H. Johansson für wertvolle Hilfe bei der Zusammenstellung und numerischen Bearbeitung des experimentellen Materiales und für seine interessierte und anregende Teilnahme an der Diskussion der vorliegenden Fragen herzlich zu danken.

Stockholm, im März 1925.

Bemerkung zur Korrektur, Mai 1925.

Im Abschnitt 9 wurde gezeigt, daß die Deutung der Kurven der elektrischen Leitfähigkeit gemäß der vorliegenden Theorie die Ansicht stützt, die von mir auch früher ausgesprochen wurde (a. a. O.), daß die Atomverteilung der Legierungsreihen, die eine einfache kettenförmige Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitung zeigen, eine regellose ist, während jedenfalls die nach oben gerichteten Spitzen, die unter geeigneten Bedingungen in den Leitungsdiagrammen gewisser Legierungsreihen auftreten, und die nach Guertler Verbindungen definieren sollen, in einer regelmäßigen Verteilung ihren Grund haben. Dies hat sich durch die inzwischen erhaltenen Resultate einer noch nicht abgeschlossenen Röntgenuntersuchung der Legierungsreihen AuCu und PdCu, die von den Herren C. H. Johansson und J. Linde im physikalischen Institut der technischen Hochschule zu Stockholm ausgeführt wird, bestätigt. Die Vermutung Tammanns (a. a. O.), daß eine geordnete Verteilung der Atome sich durch Röntgenuntersuchungen nicht feststellen lassen sollte, wird dadurch widerlegt. Die geordnete Verteilung ist auch nicht immer die von Tammann vorausgesagte.

(Eingegangen 1. April 1925.)

2. *Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten organischer Flüssigkeiten;*

von Max Grenacher.

(Auszug aus der Freiburger Dissertation.)

Die Untersuchungen von **Röntgen**[1]), **Ratz**[2]), **Ortvay**[3]) und **Falkenberg**[4]) über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten verwendeten, um die nötige Empfindlichkeit zu erreichen, Druckintervalle von 100 Atm., und gingen bis zu Gesamtdrucken von 500 Atm.

Waibel[5]) konnte durch Steigerung der Empfindlichkeit, unter Verwendung eines Vibrationsgalvanometers mit niederfrequentem Schwingungskreis, bis zu Druckintervallen von 20 Atm. heruntergehen. Das Verfahren ist jedoch infolge der niederen Frequenz nur für verhältnismäßig gute Isolatoren, wie Benzol, Hexan, Schwefelkohlenstoff brauchbar.

In vorliegender Arbeit sollten Flüssigkeiten mit etwas größerer Leitfähigkeit untersucht werden, z. B. Nitrobenzol. Wie Versuche mit Nitrobenzol und Aufnahme der Resonanzkurve zeigten, ist eine Schwingungszahl von 10^6 notwendig, um Störungen durch Leitfähigkeit zu vermeiden. Ferner sollten die Druckintervalle möglichst klein gehalten werden, um für die Druckanordnung mit vorhandenen Hilfsmitteln auszukommen.

Diese Bedingungen, zusammen mit der Größenanordnung des zu erwartenden Effekts führten dazu, die Messung mit Hilfe der Schwebungsmethode mit zwei hochfrequenten Schwingungskreisen auszuführen.

---

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **52**. S. 593. 1894.

2) F. Ratz, Z. f. phys. Ch. **19**. S. 94. 1896.

3) R. Ortvay, Ann. d. Phys. **36**. S. 1. 1911.

4) C. Falkenberg, Ann. d. Phys. **61**. S. 145. 1920.

5) F. Waibel, Ann. d. Phys. **72**. S. 161. 1923.

Über Messungen kleiner Kapazitätsänderungen mittels Schwebungen berichtete zuerst **Herweg**[1]). Sein Verfahren zur Messung des Schwebungstones wurde bald darauf von W. **Hammer**[2]) durch Verwendung eines Vibrationsgalvanometers verbessert.

Seither erschienen eine Reihe von Arbeiten, die die Schwebungsmethode in verschiedenen Formen zur Messung kleiner Kapazitätsänderungen verwendeten.

Das Prinzip der Methode ist genügend bekannt. Durch Erhöhung der Frequenz der Schwingungskreise und Steigerung der Resonanzschärfe des Vibrationsgalvanometers lassen sich theoretisch beliebig kleine Kapazitätsänderungen messen. Die Ausnutzung der hohen Empfindlichkeit zu praktischen Messungen wird jedoch durch die Inkonstanz des Schwebungstones eingeschränkt.

Versuchsbedingungen.

Da wegen der zu untersuchenden Flüssigkeiten eine Schwingungszahl von 10^6 verwendet werden mußte, und der Druckeffekt für 10 Atm. Druckänderung mindestens von der Größenordnung 10^{-3} der Kapazität des Meßkondensators zu erwarten war, mußte sich der Schwebungston um einige hundert Schwingungen ändern. Zur Messung dieser Änderung war ein derartig hochresonanzempfindliches Galvanometer, wie es W. **Hammer** angibt, nicht notwendig, wohl aber war ein Instrument mit kürzerer Einstelldauer erforderlich, das auch leichter zu bedienen, bequemer in der Ablesung und unempfindlicher gegen Erschütterungen sein sollte.

Diesen Forderungen wurde durch ein von W. **Hammer** angegebenes, nach dem Prinzip von **Agnew**[3]) konstruiertes Nadelvibrationsgalvanometer in befriedigender Weise genügt.

Zur Kompensation der auftretenden Kapazitätsänderungen konnte nur ein Luftkondensator in Frage kommen, in dem durch Luftdruckänderungen nach dem **Clausius-Mosotti**schen Gesetz hinreichend kleine, meßbare Kapazitätsänderungen bewirkt werden können.

---

1) **Herweg**, Verhandl. der Deutschen Phys. Ges. 17/18. S. 592. 1919.

2) W. **Hammer**, Ber. d. Naturf. Ges. Freiburg. 1920.

3) **Kohlrausch**, Lehrb. d. prakt. Phys. 14. Aufl. 1923.

Dieses Kompensationsverfahren, mit Hilfe eines Luftkondensators, hat aber den Nachteil, daß ein großer Bruchteil der Gesamtkapazität von dem Kompensationskondensator eingenommen wird, was die Größe des Luftkondensators vermindert, und dadurch eine erhebliche Verringerung der Empfindlichkeit bedingt.

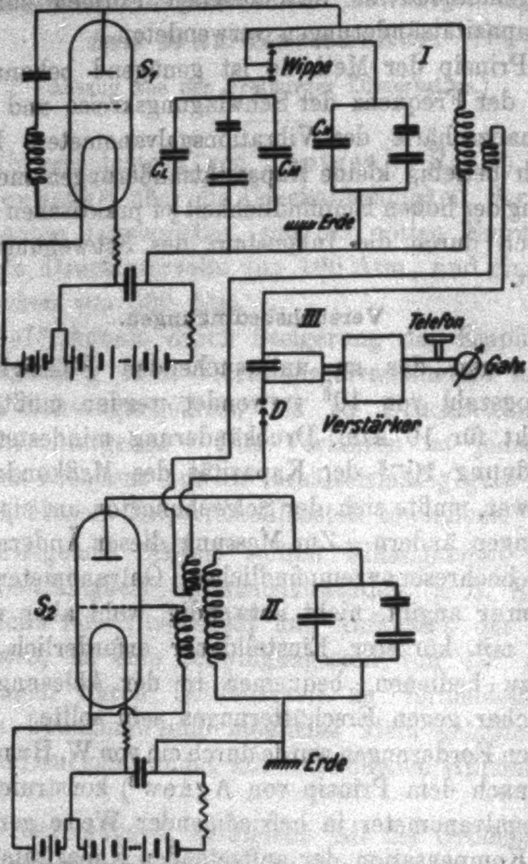


Fig. 1.

Für die Schwingungskreise ist neben konstanten Betriebsbedingungen der Röhren vor allem äußerste mechanische Festigkeit der Leitungsdrähte und des statischen Schutzes notwendig.

Versuchsanordnung.

Die Schaltung ist aus Fig. 1 zu ersehen. I und II sind die beiden Schwingungskreise, III ist der Detektorkreis, wobei an Stelle des Detektors *D* später ein Audion verwendet wurde. Da keine Kondensatoren mit genügender Feineinstellung vorhanden waren, mußte immer eine Serienschaltung eines großen mit einem kleinen Kondensator gemacht werden. Die Spulen wurden auf Glasröhren gewickelt, die Schwingungskreise auf starke gußeiserne Platten gestellt, und durch solide Blechgefäße statisch geschützt. Die Kondensatoren waren gegen Eindringen von Staub in gutschließende Metallhüllen eingeschlossen.

Druckkondensator.

Lange Versuche, den Druckkondensator aus Glas zu konstruieren, um so vor allem Isolationsschwierigkeiten an der Berührungsfläche mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten zu vermeiden, scheiterten an der mangelnden Festigkeit des Glases bei Drucken von etwa 60 Atm.

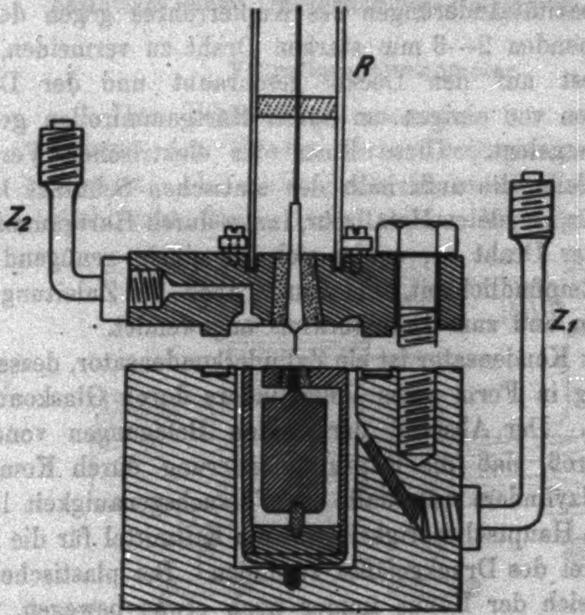


Fig. 2.

Schließlich wurde der Druckkondensator aus Wellenstahl nach Fig. 2 konstruiert. Der untere Teil der Figur ist ein Stahlzylinder von 7 cm Durchmesser und ebensolcher Höhe. Er enthält den eigentlichen Meßkondensator und trägt ein

Ansatzrohr Z_1, das zur Zuführung des Druckes dient. Der obere Teil kann durch 5 Schrauben flanschartig aufgeschraubt werden, wobei das Druckgefäß durch einen Bleiring abgedichtet wird. In diesen aufschraubbaren Deckel ist ein Glaskonus eingeschliffen, der wiederum einen Messingkonus trägt, der die Zuführung zur Innenbelegung des Kondensators bildet. Von der Seite eingeschraubt ist das Stahlrohr Z_2, das nur zur Füllung des Druckgefäßes mit der Flüssigkeit dient, und nachher verschraubt wird. R ist ein Kupferrohr, das die Zuleitung zur Innenbelegung des Kondensators umgibt, um diese einmal statisch zu schützen, und ferner, wenn das Druckgefäß zur Messung ins Wasserbad eingebaut war, das Wasser abzuhalten. Um Kapazitätsänderungen des Kupferrohres gegen den innen durchgehenden 2—3 mm starken Draht zu vermeiden, ist das Rohr fest auf den Deckel geschraubt und der Draht in Abständen von einigen cm durch Hartgummirollen gegen das Rohr festgelegt. Diese Form der elektrischen Verbindung zweier Teile, die außerhalb des statischen Schutzes lagen — außen ein geerdetes Metallrohr, innen durch Hartgummi isoliert ein dicker Draht —, erwies sich als einzig genügend für die große Empfindlichkeit, und wurde auch als Zuleitung zu den Batterien und zum Detektorkreis angewendet.

Der Kondensator ist ein Zylinderkondensator, dessen innere Belegung in Form eines Vollzylinders durch Glaskonusse isoliert ist. Der Abstand der beiden Belegungen voneinander ist so groß, daß die Kapazitätsänderung durch Kompression des Vollzylinders unterhalb der Versuchsgenauigkeit liegt.

Die Hauptschwierigkeit war ein Kittmittel für die Konusse im Deckel des Druckgefäßes zu finden. Bei plastischen Kitten konnte sich der Konus immer noch etwas bewegen, wodurch Kapazitätsänderungen entstanden, die die Meßresultate unbrauchbar machten. Als brauchbarer Kitt wurde schließlich sog. Steinzement verwendet, wie er in der Zahntechnik gebraucht wird. Die Kapazität des eingebauten Kondensators samt Zuleitung war 50 cm.

Kompensationskondensator.

Die im Druckkondensator bewirkte Kapazitätsänderung wurde durch Änderung des Luftdrucks im Luftkondensator rückgängig gemacht. Er bestand aus einem Plattenkondensator mit großem Plattenabstand, und war luftdicht in einen Metallzylinder eingeschlossen. Seine Kapazität betrug etwa 100 cm.

Der Luftdruck wurde durch Luftverdrängung mit Quecksilber erzeugt; R_1, Fig. 3, ist ein $1^1/_2$ m langes Glasrohr, das zu $^2/_3$ mit Quecksilber gefüllt ist. In dieses Rohr wird mittels einer Führung F das Glasrohr R_2, das unten offen ist, hineingedrückt. Das andere Ende steht mit einem Manometer und dem Luftkondensator in Verbindung. In dieser Leitung befand sich zum Trocknen der Luft, die in den Luftkondensator gelangt, ein Phosphorpentoxydrohr. Die Anordnung gestattete einen Überdruck von 1 m Hg zu erzeugen.

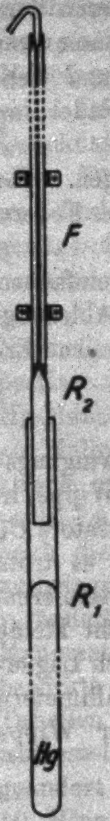


Fig. 3.

Vibrationsgalvanometer.

Das Vibrationsgalvanometer ist nach dem Prinzip der Frahmschen Frequenzmesser konstruiert. Als schwingende Feder dient ein Stück Stahldraht, das in einem soliden Messingstativ mit Einstellvorrichtung eingeklemmt ist. Unter der Nadel befindet sich verstellbar angeordnet das Magnetsystem eines 4000 Ω-Kopfhörers. Die Ablesung geschieht mit einem Mikroskop mit 120teiliger Okularskala und 70facher Vergrößerung, das zur Einstellung auf die Feder mit Kreuzschlittenverschiebung versehen ist. Zur Beleuchtung dient eine Taschenlampenglühbirne.

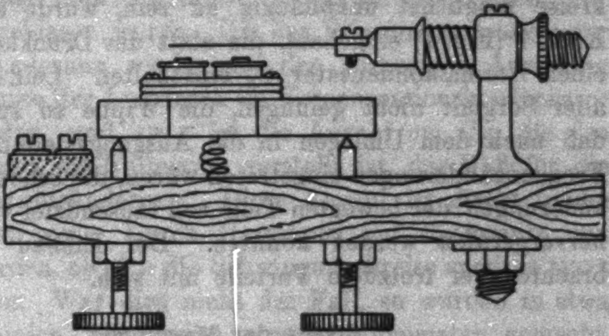


Fig. 4.

Die Gleichstromempfindlichkeit des Instruments beträgt $5\cdot10^{-4}$ Amp. für 1 Skalenteil einseitiger Ausschlag.

Die Resonanzbreite, d. h. die prozentuale Verstimmung der Resonanzfrequenz, um Halbwert hervorzurufen, 1 Proz.

Die Wechselstromempfindlichkeit somit[1]) für Vollresonanz $1-2 \cdot 10^{-6}$ Amp. für 1 Skalenteil Bildverbreiterung.

Da diese Empfindlichkeit für den vorliegenden Zweck ausreichte, wurden zur Steigerung derselben keine weiteren Versuche gemacht. Es sind jetzt solche in Aussicht genommen, die hauptsächlich auf günstigere Magnetverhältnisse und Verminderung der Luftdämpfung durch Einbau der Nadel ins Vakuum hinzielen.

Die benutzte Frequenz betrug 250 Schwingungen. Sie läßt sich bei dem Instrument durch Verwendung anderer Federn in weiten Grenzen variieren.

Der Hauptvorteil des Instruments liegt in der einfachen Bedienung, besonders in der bequemen Art der Ablesung. Ferner ist das Instrument sehr unempfindlich gegen Erschütterungen.

Wippe.

Um von den spontanen Änderungen der Schwingungskreise möglichst unabhängig zu sein, wurde eine Wippe in Kreis 1 (Fig. 1) eingebaut, die statt des Druckkondensators C_M einen Normalkondensator C_N einschaltet. Leider ist es trotz aller Sorgfalt nicht gelungen, die Wippe so zu konstruieren, daß nach dem Umlegen in die Ausgangsstellung nicht kleine Frequenzänderungen eingetreten wären, die schon durch Lagenänderungen der bewegten Teile von tausendstel von Millimetern hervorgerufen werden konnten. Der Einbau dieser Wippe brachte aber trotzdem Vorteile mit sich.

Gang der Messungen.

Zunächst wurde der zusammengeschraubte Druckkondensator mit der zu untersuchenden Flüssigkeit so gefüllt, daß keine Luftblasen im Druckgefäß zurückblieben. Das geschah durch die zwei Stahlröhrchen R_1 und R_2 Fig. 2 und einer besonders gebauten Füllvorrichtung. Dabei wurde etwa die 20-fache Menge des Inhalts des Druckkondensators durchgesaugt, um so eine einwandfreie Füllung zu erreichen. Dann wurde in

---

1) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 14. Aufl. 1923.

Z_1 eine abgemessene Menge Quecksilber eingefüllt und mit der Druckzuleitung verbunden. Z_2 wurde verschraubt, und das ganze Druckgefäß in ein Wasserbad von etwa 50 l eingebaut, das in einer großen Kiste gut wärmeisoliert war.

Nach einigen Stunden wurden die Schwingungsröhren eingeschaltet, und nachdem sich wiederum nach etwa 2—3 Stunden stationäre Verhältnisse gebildet hatten, konnte mit den Messungen begonnen werden. Die Flüssigkeit wurde nun unter einen Druck von 60 Atm. gebracht. Der Druck wurde einer Druckflasche entnommen, die mit komprimierter Luft gefüllt war. Für diesen Druck stand ein Manometer von Schäffer und Budenberg zur Verfügung, das die Zehntel Atm. noch mit genügender Genauigkeit zu schätzen gestattete.

Die Kondensatoren wurden jetzt so eingestellt, daß sowohl beim Umwippen auf den Druckkondensator C_M wie auf den Normalkondensator C_N das Vibrationsgalvanometer einen ganz bestimmten Ausschlag zeigte. Die augenblickliche Stellung des Hg-Manometers vom Luftkompensationskondensator galt nun als Nullpunkt für den Druck von 60 Atm. Jetzt wurde dieser Druck um einige Atm. verringert, indem an einem Reduzierventil Luft abgeblasen wurde. Um das Vibrationsgalvanometer nach dieser Änderung wieder auf den vorherigen Ausschlag zu bringen, mußte der Luftdruck im Kompensationskondensator verändert werden, und zwar ist die Anzahl cm Hg, die das Manometer gegen die Nullmarke verstellt ist, das Maß für die bewirkte Kapazitätsänderung. Diese Anzahl ist direkt in die Tabellen eingetragen. Durch Umwippen auf C_N konnte nun festgestellt werden, ob sich die Schwingungskreise spontan stark geändert hatten. War dies nicht der Fall, so wurden in etwa 10 Minuten einige Ablesungen am Hg-Manometer gemacht, deren Mittelwert als ein Wert in die Tabellen eingetragen wurde. Hatten sich die Schwingungskreise stark geändert, so wurde der Druck von 60 Atm. wiederhergestellt, und die Messung wiederholt.

So wurde von Intervall zu Intervall der Luftdruck vermindert, und zur Messung von jedem dieser Intervalle eine Nullpunktseinstellung gemacht.

Die Größe der Intervalle richtete sich nach den verschiedenen Flüssigkeiten, ebenso die Zeit, die gewartet werden mußte, bis sich die durch Kompression bewirkten Wärmeeffekte ausgeglichen hatten. Für die meisten Flüssigkeiten waren 5 bis 10 Minuten vollauf genügend.

Die Temperatur des Wasserbades war während einiger Stunden auf $^1/_{50}{}^0$ konstant.

Die Empfindlichkeit der Anordnung war so, daß 1 mm Luftdruckänderung im Luftkondensator am Vibrationsgalvanometer eine Ausschlagsänderung von 5 Skalenteilen hervorrief. Der Ausschlag am Vibrationsgalvanometer war dabei auf 0,5 Skalenteile einige Minuten lang konstant, das entspricht einer Konstanz der Schwingungskreise von 10^{-7}.

Wenn die Kondensatoren mit Flüssigkeiten gefüllt waren, ging diese Konstanz zurück, und zwar wohl hauptsächlich infolge von kleinen Temperaturdifferenzen in der eingefüllten Flüssigkeit, die durch kleine Kapazitätsänderungen und Änderung der Leitfähigkeit und somit der Dämpfung kleine Frequenzänderungen verursachten. Wie stark diese Einflüsse bei bei den verschiedenen Flüssigkeiten waren, kommt in den Abweichungen der einzelnen Werte in den Meßtabellen zum Ausdruck.

Meßresultate.

Untersucht wurden Benzol, Toluol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol, o-Nitrotoluol und Brombenzol.

Da die Apparatur gegen Erschütterungen sehr empfindlich war, mußte sie im Kellerraum aufgestellt werden. Das hatte aber den Nachteil, daß im Juni und Juli, als die endgültigen Messungen gemacht wurden, die Feuchtigkeit zu groß war, so daß die Dampfheizung in Betrieb gesetzt werden mußte, zur Heizung des betr. Raumes. Daher sind die Meßreihen, die durchweg nachts aufgenommen wurden, bei verhältnismäßig hohen Temperaturen ausgeführt.

Benzol.

„Benzol puriss. zur Molekulargewichtsbestimmung" von Kahlbaum bezogen, wurde einige Tage über Natrium getrocknet, dann destilliert.

Tabelle 1.

$t = 26{,}75^\circ$

Druck in kg/cm²	50/40	40/30	30/20	20|10
I. Änderung in cm Hg	23,4	23,5	23,7	23,4
II. Änderung in cm Hg	23,4	23,6	23,5	23,6
III. Änderung in cm Hg	23,4	23,2		

Mittel: 23,47

Diese Werte dienten zur Eichung des Kondensators. Da nach den Messungen von Waibel[1]) der Druckeffekt für

10 Atm. Druckänderung bei Benzol $1{,}38' \cdot 10^{-3}$

beträgt, so gilt für obige Anordnung:

23,47 cm Hg Luftdruckänd. entsprechen $1{,}38 \cdot 10^{-3}$ Kap.-Änd.
1 cm Hg Luftdruckänd. entspricht $5{,}88 \cdot 10^{-5}$ Kap.-Änd.

Für die Änderung von ε gilt nun:

$$\Delta \varepsilon = \frac{\Delta C}{C_0},$$

wo C_0 die Kapazität des Druckkondensators bedeutet, wenn er mit Luft gefüllt ist. Für die Änderung ΔC von C_L gilt:

$\Delta C = p \cdot k \cdot C_L$; p Druckänderung in cm Hg
k ein Proportionalitätsfaktor

also

$$\Delta \varepsilon = p \cdot \frac{k \cdot C_L}{C_0} \,.$$

Aus der Messung mit Benzol ergibt sich der Faktor $\frac{K \cdot C_L}{C_0}$ zu $5{,}88 \cdot 10^{-5}$ und folglich berechnet sich die durch Druck bewirkte Änderung von ε nach der Formel:

$$\underline{\Delta \varepsilon = p \cdot 5{,}88 \cdot 10^{-5}}$$

Toluol.

Toluol aus Institutsvorrat mit Chlorcalcium getrocknet und destiliert. Es wurden drei Meßreihen gemacht.

---

1) F. Waibel, Ann. d. Phys. 72. S. 161. 1922.

Tabelle 2.

$t = 22{,}75^\circ$

kg/cm²	60/50	50/40	40/30	30/20	20/10	10/0
I	22,2	23,2	23,4	23,1	22,6	23,3
II	22,9	22,5	22,6	23,1	23,4	23,9
III	22,8	23,3	23,6	24,1	24,1	23,4
Mittel:	22,6	23,0	23,2	23,4	23,3	23,5
$\Delta\varepsilon \cdot 10^3$	1,32	1,35	1,36	1,37	1,37	1,38

Berechnet man den mittleren Druckkoeffizienten, indem man den Wert von ε aus den Messungen von **Meyer**[1]) entnimmt, dann erhält man:

$$\gamma = \frac{\Delta\,\varepsilon_{60}}{60 \cdot \varepsilon} = \frac{8{,}15 \cdot 10^{-3}}{60 \cdot 2{,}294} = 0{,}592 \cdot 10^{-4}.$$

Ortvay erhält für 0—500 Atm. $\gamma = 0{,}537 \cdot 10^{-4}$. Die Abweichung ist einmal dadurch bedingt, daß für höhere Drucke die Kap. Änd. kleiner wird. Dann verwendet **Ortvay** für ε einen Wert, der nach den Messungen von **Meyer** um etwa 4 Proz. zu groß ist.

Zur Berechnung des **Clausius-Mosottischen** Ausdrucks wurden die spezifischen Volumina aus Angaben von **Isnardi**[2]); die Kompressibilitätskoeffizienten aus Untersuchungen von **Hebeisen**[3]) entnommen.

Tabelle 3.

Atm.	ε	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	$\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$
0	2,294	0,3013	1,1581	0,3489
10	2,295	0,3016	1,1571	0,3489
20	2,296	0,3018	1,1561	0,3489
30	2,297	0,3020	1,1551	0,3488
40	2,299	0,3022	1,1541	0,3487
50	2,300	0,3024	1,1531	0,3487
60	2,302	0,3026	1,1521	0,3486

Der **Clausius-Mosottische** Ausdruck nimmt also bei Toluol, wie es **Ortvay** bei Benzol feststellte, ab mit zunehmender Dichtevergrößerung durch Druck.

---

1) E. H. L. **Meyer**, Ann. d. Phys. 75. S. 801. 1924.

2) T. **Isnardi**, Ztschr. f. Phys. 9. S. 153. 1922.

3) J. **Hebeisen**, Dissertation Freiburg.

Äther.

„Äther puriss. Ph. 5“ von Keller bezogen, wurde mehrere Tage mit Natrium getrocknet, dann destilliert.

Da wegen des großen Druckkoeffizienten von Äther mit der Luftdruckanordnung nur der Druckeffekt von 2 Atm. kompensiert werden konnte, wurde, um größere Druckintervalle messen zu können, folgender Weg eingeschlagen. Die Kondensatoren der Schwingungskreise wurden so eingestellt, daß Kreis I, in dem sich der Flüssigkeitskondensator befand, eine höhere Frequenz hatte. Nachdem das Vibrationsgalvanometer eingestellt war, wurde nun durch Erhöhen des Druckes in C_M und somit Vergrößern der Kapazität die Frequenz des Schwingungskreises, und damit auch die Schwebungsfrequenz erniedrigt. Die Schwebungsfrequenz wird Null, und wird durch weiteres Vergrößern von C_M wieder langsam größer, bis das Vibrationsgalvanometer wiederum anklingt. Dieses Druckintervall wurde nun durch Druckveränderung von 2 zu 2 Atm. ausgemessen, und dadurch festgestellt, wieviel cm Hg notwendig sind, um das Vibrationsgalvanometer durch das schwebungsfreie Intervall hindurch wieder zum Anklingen zu bringen. Auf diese Art entstand untenstehende Tabelle. Diese Methode hat den Vorzug, daß nicht immer nach 2 Atm. Druckänderung eine neue Nullpunktseinstellung erfolgen muß, und die Ablesung am Metall-Manometer infolge der größeren Intervalle genauer wird.

Tabelle 4.

$t = 21{,}3$

kg/cm^2	60/50	50/40	40/30	30/20	20/10
I cm Hg	154,5	158,5	158,2	163,1	165,2
II cm Hg	154,0	158,0	158,4	163,5	163,9
Mittel	154,2	158,2	158,3	163,3	164,5
$\Delta\varepsilon \cdot 10^3$	9,066	9,202	9,308	9,602	9,672

Von der Berechnung des Clausius-Mosottischen Ausdrucks wurde abgesehen, weil die Angaben der Dielektrizitätskonstanten schon um einige Prozent voneinander abweichen, und die Änderungen durch Druck in Bruchteilen von Promillen liegen.

Der mittlere Druckkoeffizient zwischen 0 und 60 Atm. beträgt:

$$\gamma = \frac{46,84 \cdot 10^{-8}}{50 \cdot 4,28} = 2,19 \cdot 10^{-4}$$

Der Wert von $\varepsilon_{21,8^\circ} = 4,28$ wurde aus Messungen von E. H. L. Meyer extrapoliert.

Ortvay erhält zwischen 0 und 500 Atm. $\gamma = 1,83 \cdot 10^{-4}$,
Ratz erhält zwischen 0 — 150 Atm. $\gamma = 2,32 \cdot 10^{-4}$.

Ortvay verwendet einen größeren, Ratz einen kleineren Absolutwert von ε, als wie er aus den Messungen von Meyer für die betr. Temperaturen sich ergibt.

Chloroform.

Chloroform puriss. Ph. 5 von Keller wurde über Phosphorpentoxyd destilliert. Zwei Meßreihen wurden gemacht, dabei konnten immer 4 Atm. kompensiert werden.

Tabelle 5.

$t = 20,65^\circ$

kg/cm²	58/54	54/50	50/46	46/42	42/38	38/34
I	30,6	30,7	32,1 32,5	31,2	32,1	32,0
II	31,7	32,6	31,8	31,2	31,6	30.4
Mittel	31,2	31,7	32,1	31,2	31,8	31,2
$\Delta \varepsilon \cdot 10^3$	1,834	1,863	1,887	1,834	1,869	1,834

kg/cm²	34/30	30/26	26/22	22/18	18/14	14/10
I	32,6	32,7	32,8	32,7	33,5 32,4	32,5 32,3
II	32,0	32,6	32,4	32,1	33,4	32,5 32,2
Mittel	32,3	32,6	32,6	32,4	33,1	32,4
$\Delta \varepsilon \cdot 10^3$	1,899	1,916	1,916	1,905	1,946	1,905

$$\gamma = \frac{22,608 \cdot 10^{-8}}{48 \cdot 4,714} = 0,999 \cdot 10^{-4}$$

Ortvay erhielt: $\gamma = 0,964 \cdot 10^{-4}$

Der von Ortvay benutzte Wert von $\varepsilon_{17,7^\circ} = 5,042$ ist um etwa 4 Proz. größer als wie er sich aus den Messungen von Meyer für die betr. Temperatur ergibt.

Zur Prüfung des **Clausius-Mosottischen** Ausdrucks wurden die spezifischen Volumina wieder von **Isnardi**, die Kompressibilität von **Hebeisen** genommen.

Tabelle 6.

Atm.	ε	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	$\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$
10	4,714	0,5532	0,6725	0,3720
22	4,719	0,5535	0,6717	0,3717
34	4,725	0,5539	0,6709	0,3716
46	4,730	0,5542	0,6701	0,3714
58	4,735	0,5545	0,6693	0,3711

Der **Clausius-Mossottische** Ausdruck nimmt auch hier ab.

Tetrachlorkohlenstoff.

Tetrachlorkohlenstoff puriss. von **Keller** wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

Tabelle 7.

$t = 23{,}8^\circ$

kg/cm²	60/50	50/40	40/30	30/20	20/10
I	24,2	24,4	23,8	25,4	25,6
II	24,0	24,8	24,2	25,4	25,7
III	24,2	25,2	25,6	25,3	25,2
Mittel	24,2	24,8	24,5	25,4	25,5
$\Delta\varepsilon \cdot 10^3$	1,422	1,458	1,440	1,493	1,499

$$\gamma = \frac{7{,}312 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 2{,}322} = 0{,}630 \cdot 10^{-4}.$$

Der Wert von ε wurde aus **Landolt-Börnstein** genommen.

Nitrobenzol.

Nitrobenzol aus Institutsvorrat mehrere Tage unter Chlorkalzium stehen gelassen, dann destilliert.

Um nun aber Flüssigkeiten mit Dielektrizitätskonstanten über 10 messen zu können, mußte die innere Belegung des Druckkondensators verkleinert werden, da sonst die Kapazität des Schwingungskreises aus dem für die Schwingungen günstigen

Bereich herausgekommen wäre. Dadurch war nun eine neue Eichung des Kondensators mit Benzol notwendig. Aus dieser Eichung ergab sich folgende Tabelle.

Tabelle 8.

Für 10 Atm. Benzol: 5,1; 5,0; 4,9; 5,2; 5,0; 5,0
Mittel: 5,0

Aus Tab. 8 und 1 wurden dann die Δs errechnet.

Bei Nitrobenzol war zum Temperaturausgleich nach der Druckveränderung mehr Zeit erforderlich, als bei den bisherigen Flüssigkeiten. Für diese genügten 5—8 Minuten, während für Nitrobenzol und Nitrotoluol 10—15 Minuten notwendig waren.

Tabelle 9.

$t = 24{,}8^\circ$

kg/cm²	56/52	52/48	48/44	44/40	40/36	36/32	32/28
I		31,6	32,0	31,8	31,5	31,1	31,4
II	30,3	33,6	29,2	31,6	31,5	30,5	30,1
Mittel	30,3	32,6	30,6	31,7	31,5	30,8	30,7
$\Delta s \cdot 10^3$	8,362	8,997	8,445	8,749	8,694	8,500	8,473

kg/cm²	28/24	24/20	20/16	16/12	12/8
	31,3	30,5	31,4	31,2	32,6
	29,8	31,0			
Mittel	30,5	30,8	31,4	31,2	32,6
	8,418	8,500	8,666	8,611	8,997

Die zweite Meßreihe konnte nicht mehr vollständig durchgeführt werden, weil die Schwingungskreise schon über 12 Stunden ununterbrochen in Betrieb waren, und infolge der Entladung der Akkumulatoren begannen inkonstant zu werden.

$$\gamma = \frac{103{,}412 \cdot 10^{-3}}{48 \cdot 32{,}8} = 0{,}667 \cdot 10^{-4}$$

o-Nitrotoluol.

Nitrotoluol aus Institutsvorrat mit Chlorcalcium getrocknet, dann destilliert. Dies war die zweite Flüssigkeit, die wegen der hohen Dielektrizitätskonstanten im kleineren Meßkondensator untersucht wurde.

Tabelle 10.

$t = 26{,}05$

kg/cm²	60/55	55/50	50/45	45/40	40/35
I	31,3	31,9	31,7	31,1	30,5
II	31,1	31,4	31,5	30,6	31,1
Mittel	31,2	31,6	31,6	30,9	30,8
$\Delta\varepsilon \cdot 10^3$	8,611	8,721	8,721	8,528	8,500

kg/cm²	35/30	30/25	25/20	20/15	15/10
I	30,2	30,2	30,9	33,0	
II	30,4	31,1	30,6	31,2	31,3
Mittel	30,3	30,7	30,8	32,1	31,3
$\Delta\varepsilon \cdot 10^3$	8,362	8,473	8,500	8,859	8,638

$$\gamma = \frac{85{,}913 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 27{,}7} = 0{,}620 \cdot 10^{-4}$$

Da der Wert von $\varepsilon = 27{,}7$ aus Landolt-Börnstein entnommen ist, und wahrscheinlich, wie alle dortigen Werte, einige Prozent zu groß ist, kann γ zu klein sein gegenüber dem Wert von Nitrobenzol.

Brombenzol.

Um diese Flüssigkeit zu untersuchen, mußte wieder die größere Innenbelegung in den Kondensator eingeschraubt werden. Zur Kontrolle wurde dann nochmals mit Tetrachlorkohlenstoff nachgeeicht. In Tab. 11 stehen in der ersten Reihe die Mittelwerte von Tab. 8, in der zweiten die gemessenen Werte mit dem neu zusammengesetzten Kondensator.

Tabelle 11.

kg/cm²	60/50	50/40	40/30	30/20	20/10
Mittel von Tab. 7	24,2	24,8	24,5	25,4	25,5
gem. Werte	24,5	24,3	24,7	25,0	25,3

Die Abweichungen liegen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen.

Brombenzol aus Institutsvorrat wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

Tabelle 12.

$t = 26{,}6^\circ$

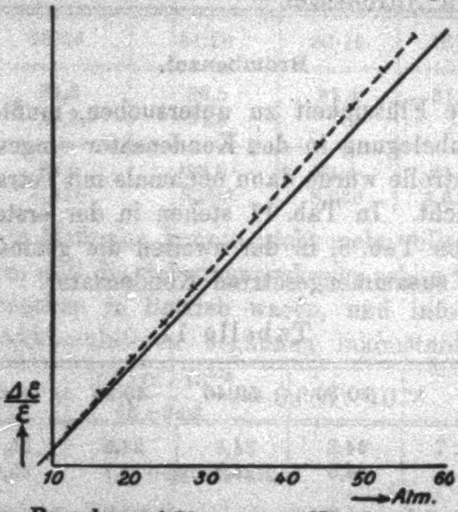
kg/cm²	60/55	55/50	50/45	45/40	40/35
I II	26,8 25,5	28,4 26,3	27,6 26,8	27,5 26,5	28,0 26,2
Mittel $\Delta\varepsilon \cdot 10^3$	26,2 1,540	27,4 1,601	27,2 1,599	27,0 1,587	27,1 1,593

kg/cm²	35/30	30/25	25/20	20/15	15/10
I II	26,5 26,3	26,7 26,7	27,6 27,7	27,9 27,3	27,8 27,6
Mittel $\Delta\varepsilon \cdot 10^3$	26,4 1,552	26,7 1,569	27,6 1,622	27,6 1,622	27,7 1,628

$$\gamma = \frac{15{,}918 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 5{,}1} = 0{,}624 \cdot 10^{-4}$$

Dieser Wert kann aus demselben Grund wie bei Nitrotoluol zu klein.

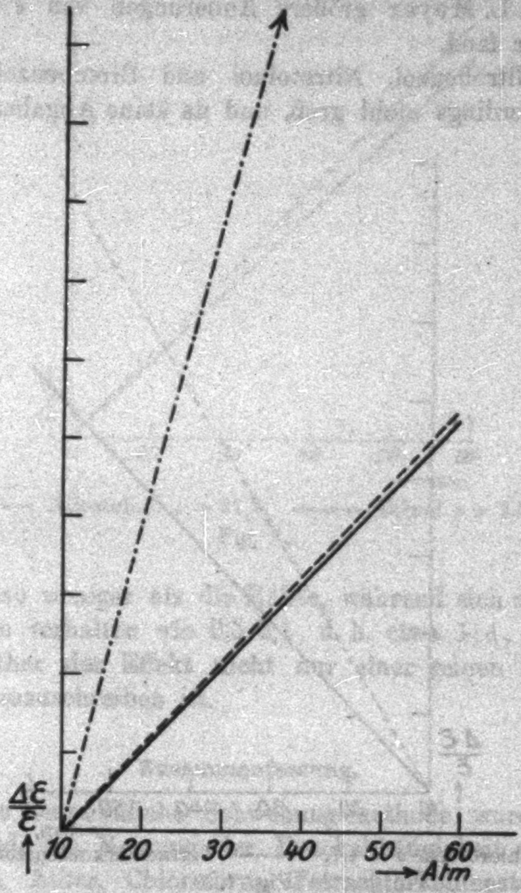
Um einen Überblick über die Meßergebnisse zu gewinnen, sind im folgenden die Resultate graphisch aufgetragen. Dabei sind immer der Konstitution nach chemisch verwandte Flüssigkeiten einander gegenübergestellt. Um solche miteinander ver-



——— Benzol $\varepsilon = 2{,}23$, ----- Nitrobenzol $\varepsilon = 32{,}3$

Fig. 5.

gleichen zu können, die sehr verschiedene Dielektrizitätskonstanten besitzen, ist nicht $\Delta\varepsilon$, sondern der Druckkoeffizient $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ als Ordinate aufgetragen. Der Ordinatenmaßstab ist willkürlich gewählt.



—·—·—·— Äther $\varepsilon = 4{,}8$, ———— Brombenzol $\varepsilon = 5{,}1$,
—— Benzol $\varepsilon = 2{,}28$

Fig. 6.

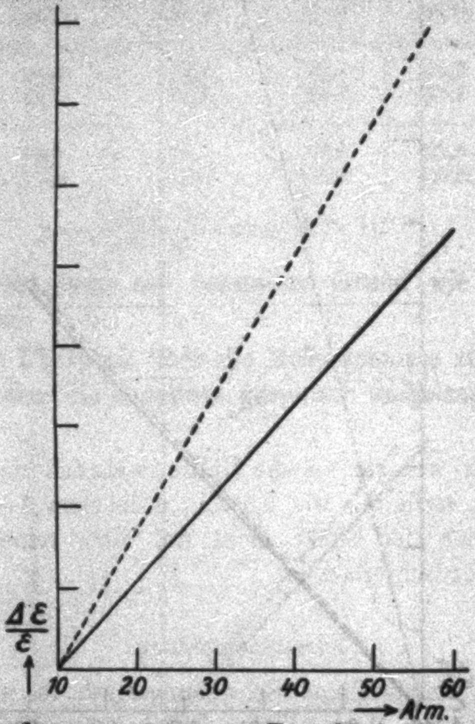
In den graphischen Darstellungen sind die Kurven für $d\varepsilon/dp$ solcher Flüssigkeiten gestrichelt, die nach E. H. L. Meyer[1]) sogenannte „polare Kohlenstoffatome“ ihrer chemischen Konstitution nach enthalten, und nach ihm Dipolflüssigkeiten sein müssen, während die ausgezogenen Linien solchen Flüssigkeiten angehören, die keine Dipole enthalten dürfen.

---

[1]) E. H. L. Meyer, Ann. d. Phys. 75. S. 801. 1924.

Die Kurven zeigen, daß bei den Flüssigkeiten mit polaren C-Atomen ein größerer Druckeffekt vorhanden ist, analog wie auch E. H. L. Meyer größere Änderungen von ε durch die Temperatur fand.

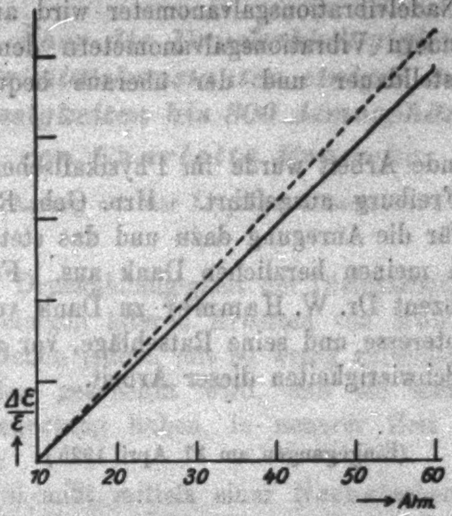
Bei Nitrobenzol, Nitrotoluol und Brombenzol sind die Effekte allerdings nicht groß, und da keine Angaben über die Kompressibilität dieser Flüssigkeiten bis zu genügend hohen Drucken zu finden waren, so ist noch fraglich, welcher Bruchteil des Effektes einer reinen Dichtevergrößerung durch den angewandten Druck zuzuschreiben ist. Nebenbei sei noch bemerkt, daß der besonders kleine Unterschied bei Brombenzol wahrscheinlich durch einen zu großen Absolutwert der Dielektrizitätskonstanten, die aus Landolt-Börnstein entnommen ist, verursacht wird.



---- Chloroform $\varepsilon = 4{,}7$, —— Tetrachlorkohlenstoff $\varepsilon = 2{,}32$

Fig. 7.

Große Effekte zeigen Chloroform und vor allem Äther. Nach **Landolt-Börnstein** beträgt die Kompressibilität von Äther im Intervall von 1—50 Atm. bei 20° etwa 170—180 · 10^{-6}; diejenige von Benzol 90 · 10^{-6} bei 16° im Intervall von 8 bis 37 Atm., also weniger als die Hälfte, während sich die Druckkoeffizienten verhalten wie 0,5:2,1, d. h. etwa 1:4, das zeigt, daß für Äther der Effekt nicht nur einer reinen Dichtevergrößerung zuzuschreiben ist.



---- Nitrotoluol $\varepsilon = 27,7$, —— Toluol $\varepsilon = 2,39$

Fig. 8.

Zusammenfassung.

1. Eine empfindliche Schwebungsmethode wurde ausgearbeitet und zur Messung der Druckabhängigkeit der D. K. von Toluol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol, Nitrotoluol und Brombenzol verwendet. Dabei wurde Benzol als Eichflüssigkeit für den Druckkondensator benützt; die bewirkte Kapazitätsänderung wurde dadurch kompensiert, daß in einem Kondensator der Luftdruck geändert wurde.

2. Die Resultate zeigen für Nitrobenzol, Nitrotoluol, Brombenzol, Äther und Chloroform, die nach **E. H. L. Meyer** Dipolflüssigkeiten sein müssen, eine größere Druckabhängigkeit, als bei Toluol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. An dieser

Tatsache ist bei Äther und Chloroform kein Zweifel möglich. Bei den andern Flüssigkeiten besteht eine gewisse Unsicherheit, weil Angaben über Kompressibilität unter genau denselben Bedingungen des Druckes und der Temperatur nicht vorliegen.

3. Ein Nadelvibrationsgalvanometer wird angegeben, das gegenüber andern Vibrationsgalvanometern den Vorzug der raschen Einstelldauer und der überaus bequemen Handhabung hat.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Freiburg ausgeführt. Hrn. Geh. Rat Himstedt spreche ich für die Anregung dazu und das stets bereite Entgegenkommen meinen herzlichen Dank aus. Ferner bin ich Hrn. Privatdozent Dr. W. Hammer zu Dank verpflichtet für sein stetes Interesse und seine Ratschläge, vor allem bei den technischen Schwierigkeiten dieser Arbeit.

(Eingegangen am 17. April 1925.)

3. *Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger organischen Flüssigkeiten bis 800 Atmosphären;*

von Charlotte Francke.

(Auszug aus der Leipziger Dissertation.)

Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten liegen außer einigen älteren Arbeiten von **Röntgen** (1) und **Ratz** (2), in denen jedoch mit so wenig zureichenden elektrischen Methoden gearbeitet wird, daß sie kaum mehr als qualitative Bedeutung haben, in neuerer Zeit 3 Veröffentlichungen vor:

Ortvay (3) mißt mittels einer **Nernst**schen Brückenanordnung die D. K. von Äther, Benzol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Paraffinöl und Petroläther bis 500 Atmosphären.

Falckenberg (4) bestimmt im Intervall von 1 bis 200 Atmosphären die D. K. von Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton. Er arbeitet mit stehenden hochfrequenten Wellen nach der **Drude**schen Methode.

Waibel (5) benutzt ein Resonanzvibrationsgalvanometer zur Untersuchung der Druckabhängigkeit von Schwefelkohlenstoff, Hexan und Benzol von 1 bis 120 Atmosphären.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die D. K. von Benzol, Hexan, Heptan und Tetrachlorkohlenstoff bis zu 800 Atmosphären zu bestimmen.

Die Druckanordnung.

Zur Herstellung des Druckes in dem zu untersuchenden Dielektrikum wurde die Druckanlage des Leipziger Institutes für Theoretische Physik benutzt. Zur Druckerzeugung diente eine Handpumpe von Schäffer und Budenberg, mit der maximal 900 Atmosphären erzeugt werden können. Die Druckübertragung erfolgte durch ein Messingrohr von 3 mm innere Durchmesser und 1 mm Wandstärke über ein Absperrvent und ein Manometer zur Druckbombe. Durch das Absper ventil konnte sowohl die Verbindung der Druckleitung mit d Außenluft hergestellt, wie die Druckbombe von der Pumpe ab geschaltet werden. Das Manometer stammt ebenfalls vo Schäffer und Budenberg; sein Meßbereich ist 1 bis 1000 At mosphären. Ein Teilstrich entspricht 10 Atmo sphären, so daß eine Atmosphäre noch ge schätzt werden kann. Die Druckbomb entspricht in den wesentlichen Teilen eine von **Des Coudres** (6) beschriebenen Bombe Fig. 1a zeigt sie im Längsschnitt und Fig. 1 im Aufriß. Sie besteht aus Böhler Stahl Die Bombe ist 90 cm hoch, ihr äußerer Durchmesser beträgt 32 cm der innere 14 cm. Am oberen Teil, der zur Aufnahme de Bombenkopfes dient, ist de innere Durchmesser 6 cm größer, so daß ein Rand *R* ge bildet wird, auf dem de Bombenkopf aufliegt. Am Bombenkopf, sowie am oberen End der Bombe selbst, sind je zwei 2 cm dicke und 7 cm hoh Backen *B* angebracht, die beim Hineinsetzen des Kopfes übereinander greifen und so ein Herausdrücken des Kopfes verhindern. Der Kopf selbst ist 20 cm hoch. Er ist mit 8 durch Elfenbein isolierten, ins Innere der Bombe führenden, elektrischen Zuleitungen *Z* versehen. Die Abdichtung der Bombe erfolgte durch 3 am Kopf anliegende Leder- und einen Vulkanfiberring *A*. Am Bombenkopf ist mittels dreier eiserner, eingeschraubter Stangen *S* eine eiserne Platte *P* befestigt, die als Tisch für den Druckkondensator (vgl. unten) dient. Durch den Boden der Bombe ist ein eisernes spiralförmiges Heizbzw. Kühlrohr *K* eingeführt, das an der Innenwand der Bombe anliegt. Das Rohr *D* setzt die Bombe mit der übrigen Druck anlage in Verbindung. Die Handgriffe *H* dienen zum Einsetzen und Herausnehmen des Bombenkopfes. Als Druckflüssigkeit wurde Paraffinöl verwandt.

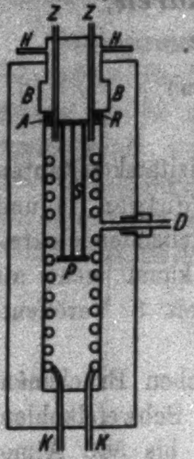


Fig. 1a.

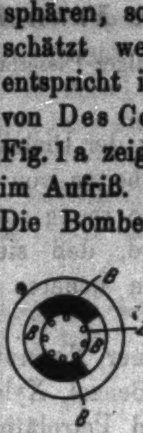


Fig. 1b.

Der Druckkondensator (Fig. 2).

Besondere Sorgfalt wurde auf die Ausführung des Kondensators verwandt, der die zu untersuchende Substanz aufnehmen sollte. Er werde kurz als Druckkondensator bezeichnet. Für den Bau dieses Kondensators waren 5 Gesichtspunkte maßgebend:

1. Er sollte eine Luftkapazität von etwa 600 cm haben.
2. Seine Dimensionen mußten denjenigen der Druckbombe angepaßt werden.
3. Er sollte gegen Druck stabil sein.
4. Zwecks Reinigung mußte er leicht auseinandernehmbar sein.
5. Die Abdichtung gegen die Druckflüssigkeit mußte einwandfrei sein.

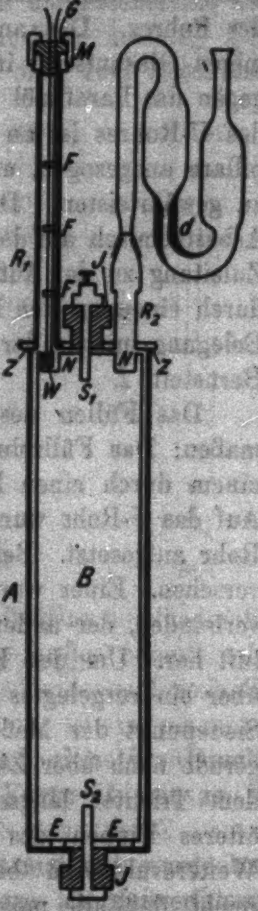


Fig. 2.

Diese Vorschriften führten zur Konstruktion eines Zylinderkondensators. Die äußere Belegung ist ein Hohlzylinder A aus Messing von 4 cm innerem Durchmesser. Die innere Belegung wird durch einen massiven Zylinder B aus demselben Material gebildet. Der Abstand beider Zylinder beträgt 0,38 mm, die Höhe 19 cm. Der äußere Zylinder wird durch einen Deckel geschlossen. Auf den Rand des Mantels ist als Abdichtung ein dachförmiger Zinnring Z aufgelötet, der in eine Nut des Deckels eingreift. Der innere Zylinder wird durch zwei isoliert durch den Boden und den Deckel des äußeren Zylinders eingeführte Schrauben, S_1 und S_2 zentriert. Durch Anziehen dieser Schrauben wird gleichzeitig erreicht, daß der Deckel fest auf den Zinnring des Mantels gepreßt und der Kondensator dadurch vollständig gegen die Druckflüssigkeit abgedichtet wird. Um einen Kontakt beider Belegungen zu verhindern, wurden auf den Boden des äußeren Zylinders kleine Elfenbeinblättchen E von 0,4 mm Dicke gelegt. In die Deckfläche des inneren Zylinders wurde eine 1 cm tiefe und 0,8 cm breite

Nut *N* gedreht, die zur Aufnahme des Widerstandsthermometers bestimmt ist. Der Deckel ist mit 2 Aufsatzrohren aus Messing versehen. Das eine, R_1, 11 cm lang, wurde als Füllrohr und zur Einführung des Widerstandsthermometers benutzt. Das Widerstandsthermometer diente gleichzeitig als Verschluß des Rohres. Das andere Rohr, 3 cm lang, trug einen U-förmigen Glasaufsatz, in dem Quecksilber als Absperrflüssigkeit gegen das Paraffinöl war. Das Verbindungsstück der Schenkel des U-Rohres ist an der Stelle *d* zu einer dickwandigen Kapillare ausgezogen, um einen langsamen Ausgleich des Druckes zu gewährleisten. Das U-Rohr wurde mit einem Wasserglas-Asbestgemisch auf das Messingrohr aufgekittet. Die elektrische Zuleitung zu der äußeren Belegung des Kondensators erfolgte durch einen an den Mantel angelöteten Draht, die zur inneren Belegung mittels der Schraube S_1. Das Isolationsmaterial ist Bernstein *I*.

Das Füllen des Kondensators gestaltete sich folgendermaßen: Das Füllrohr wurde durch einen Gummischlauch mit einem durch einen Hahn verschließbaren Trichter verbunden. Auf das U-Rohr wurde mittels eines Schliffes ein gabelförmiges Rohr aufgesetzt. Beide Teile dieses Rohres waren mit Hähnen versehen. Einer wurde mit einer Pfeifferschen Stiefelpumpe verbunden, der andere stellte die Verbindung mit der Außenluft her. Um den Kondensator zu füllen, wurde er zunächst über ein vorgelegtes Reservevolumen so weit evakuiert, daß der Siedepunkt der Meßflüssigkeit bei dem betreffenden Vakuum gerade noch über Zimmertemperatur lag. Dann ließ ich aus dem Trichter langsam die Meßflüssigkeit einlaufen. Durch öfteres Kippen des Kondensators, sowie durch vorsichtiges Weiterevakuieren bis zum Beginn des Siedens wurde erreicht, daß alle möglicherweise vorhandenen Luftblasen hochgerissen und in das U-Rohr hineingedrängt wurden. Dann wurde noch während des Zufließens der Flüssigkeit der Hahn zur Pumpe abgedreht und der nach der Luft geöffnet. Dann wurde das U-Rohr für sich gefüllt und wieder auf den Schliff aufgesetzt. Zuletzt wurde in den äußeren Schenkel des U-Rohres Quecksilber gegossen, um eine Berührung der Untersuchungsflüssigkeit mit dem Paraffinöl zu verhindern.

Die elektrische Methode.

Zunächst wurde daran gedacht, die D. K. mit einer gewöhnlichen Resonanzmethode zu bestimmen. Die Vorversuche ergaben aber, daß die Genauigkeit einer derartigen Methode nicht zureichte, da sich die Eisenmasse der Bombe als Dämpfung sehr störend bemerkbar machte. Zur Veranschaulichung diene Fig. 3. Darin sind zwei Resonanzkurven gezeichnet. Bei Kurve I befand sich der Druckkondensator nicht in der Bombe, bei Kurve II war er in der Bombe.

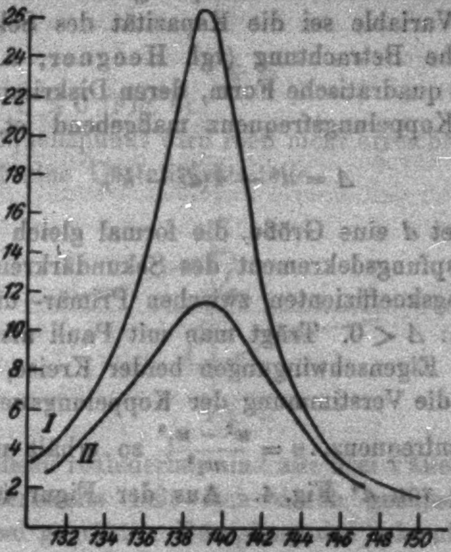


Fig. 3.

Infolge des Versagens der Resonanzmethode wurde auf Anregung der Hrn. Geffcken und Richter ein Meßverfahren ausgearbeitet, das auf der Änderung der Schwingungszahl eines gekoppelten Systems bei Änderung der Eigenfrequenz eines der beiden Kreise beruht. Die Theorie der gekoppelten Schwingungen ist in der Literatur des öfteren behandelt worden, u. a. von M. Wien (7), Heegner (8) und Pauli (9), (10). Hier sei nur das für die Meßmethode Wichtigste zusammengestellt. Sind zwei schwingungsfähige Systeme miteinander gekoppelt, so entstehen allgemein in dem gekoppelten System zwei Schwingungen, von denen eine eine größere, die andere eine kleinere Frequenz hat als die Eigenschwingungen der Kreise. Ist der eine Kreis speziell ein rückgekoppelter Generator, z. B. ein Röhrengenerator, so tritt stets nur eine der beiden möglichen Schwingungen auf. Die Frequenz dieser Schwingung ist außer durch die Eigenfrequenz der beiden Kreise wesentlich mitbestimmt durch die Koppelung zwischen den beiden Kreisen und die Dämpfung im Sekundärkreis. Die unabhängige Variable sei die Kapazität des Sekundärkreises. Die analytische Betrachtung (vgl. Heegner, a. a. O.) führt dann auf eine quadratische Form, deren Diskriminante für den Verlauf der Koppelungsfrequenz maßgebend ist. Sie lautet:

$$\Delta = d^4 - 4(d^2 - k^2).$$

Dabei bedeutet d eine Größe, die formal gleich dem durch π geteilten Dämpfungsdekrement des Sekundärkreises ist und k den Koppelungskoeffizienten zwischen Primär- und Sekundärkreis. 1. Fall: $\Delta < 0$. Trägt man mit Pauli als Abszisse die Differenz der Eigenschwingungen beider Kreise, $w_2 - w_1$ auf, als Ordinate die Verstimmung der Koppelungswelle gegen die Generatoreigenfrequenz, $v = \frac{w^2 - w_1^2}{w_1^2}$ so erhält man bei Vernachlässigung von d^4 Fig. 4. Aus der Figur ist ersichtlich,

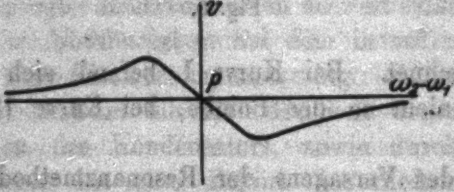


Fig. 4.

daß es einen Punkt gibt, P, bei dem die Frequenz der Koppelungswelle mit der der Generatorwelle übereinstimmt, bei dem also das Zuschalten des Sekundärkreises gar keinen Einfluß auf die Frequenz des Primärkreises hat. Dieser Punkt, der in dieser Arbeit als „Frequenzpunkt“ bezeichnet werden soll, liegt in der Nachbarschaft der Konsonanz von Primär- und Sekundärkreis.

2. Fall: $\Delta = 0$ (Fig. 5).

Die Kurve verläuft bei P unendlich steil. Die Koppelung ist dabei annähernd gleich der Dämpfung.

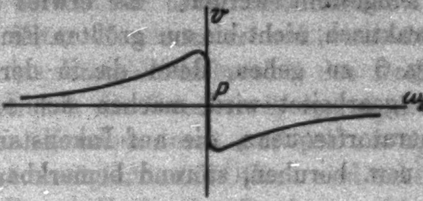


Fig. 5.

3. Fall: $\Delta > 0$ (Fig. 6).

Der Frequenzpunkt wird reell nicht erreicht, die Frequenzkurve besitzt eine Unstetigkeitsstelle.

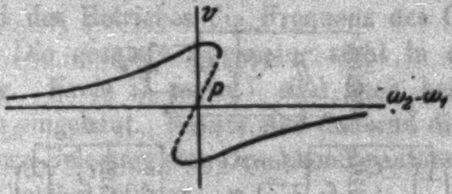


Fig. 6.

Physikalisch realisierbar sind alle drei Fälle der Frequenzkurve. Andererseits läßt sich durch geeignete Wahl der Koppelung bei gegebener Dämpfung des Sekundärkreises stets erreichen, daß die Kurve entsprechend der Fig. 4 verläuft. Eine Grenze für die Koppelung ist nur durch die Leistungsfähigkeit des Generators gesetzt. Die Änderung der Frequenz der Koppelungswelle durch Veränderung der Eigenschwingung des Sekundärkreises, etwa durch Verändern von dessen Kapazität, gibt ein Mittel an die Hand, um Kapazitäten zu messen. Um die Frequenz der Koppelungswelle verfolgen zu können, ist es zweckmäßig, sich eines Überlagerers zu bedienen, der mit dem Generatorkreis Tonschwebungen hervorruft. Die Messungen wurden so vorgenommen, daß der Sekundärkreis immer auf den Frequenzpunkt eingestellt wurde, d. h., daß sein Öffnen und Schließen keine Änderung der Generatorfrequenz, also auch keine Änderung des Schwebungstones zwischen Generator und Überlagerer hervorrief. Im übrigen wurde mit einer Substitutionsmethode gearbeitet, d. h., die durch Drucksteigerung erzeugte Kapazitätserhöhung des Druckkondensators durch Zurückstellen eines Drehkondensators kompensiert. Die Empfindlichkeit der Methode kann durch Variieren der Koppelung beliebig eingestellt werden. Es erwies sich für die Messungen als praktisch, nicht bis zur größten Empfindlichkeit, entsprechend Fig. 5 zu gehen, denn da in der Nähe eines Labilitätspunktes gearbeitet wird, machen sich sonst Schwankungen der Generatorfrequenz, die auf Inkonstanz der Glühfadentemperatur usw. beruhen, störend bemerkbar.

Die elektrische Meßanordnung (Fig. 7).

Die Apparatur besteht aus 4 Schwingungskreisen. Es ist: I der Generatorkreis, II der Sekundärkreis, III der Überlagerer und IV ein Prüfresonanzkreis. I und III sind Generatoren in Meißner-Schaltung. Der Generatorkreis besteht aus der Selbstinduktionsspule L_1 und dem Drehkondensator C_1 von 2000 cm, dem noch ein feinverstellbarer Plattenkondensator C_1' parallel geschaltet ist. Der Überlagererkreis wird von der Selbstinduktion L_3 und dem Drehkondensator C_3 gebildet. Im Anodenkreis liegt das lautsprechende Telephon T. Die Koppelung zwischen Generator und Überlagerer ist sehr lose, um eine direkte Frequenzbeeinflussung zwischen diesen beiden Kreisen nach Möglichkeit zu vermeiden. Mit dem Generatorkreis ist der Sekundärkreis, der eigentliche Meßkreis, induktiv gekoppelt, und zwar so, daß die Achse der Koppelungsspule senkrecht zu derjenigen der Selbstinduktionsspule des

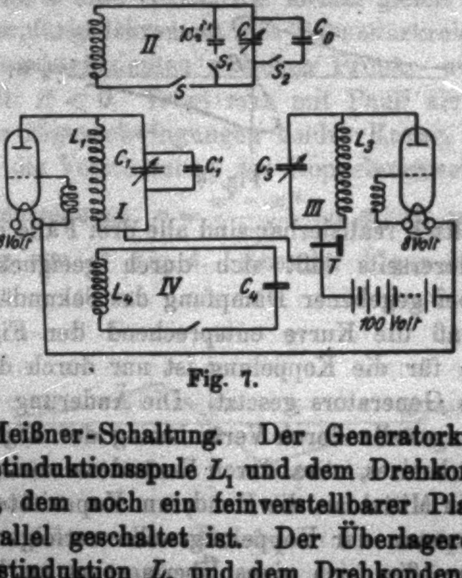


Fig. 7.

Überlagerers steht. Dadurch wird verhindert, daß der Überlagerer auf den Sekundärkreis einwirkt. Im Sekundärkreis ist C ein Drehkondensator von 1000 cm mit Noniusablesung auf 1/30 Grad. C_D ist der oben beschriebene Druckkondensator und C_2' ein fester Kondensator von etwa 1000 cm, der den Zweck hat, das Variabilitätsbereich des Drehkondensators zu vergrößern. Durch die Schalter S_1 und S_2 können die beiden letztgenannten Kondensatoren parallel zu C_2 gelegt werden; der Schalter S ermöglicht das Öffnen und Schließen des Sekundärkreises. Der 4. Kreis, der Prüfresonanzkreis, ist mit dem Primärkreis ebenfalls induktiv gekoppelt. Er besteht aus einem in Paraffin eingegossenem Blockkondensator C_4, der mit der Selbstinduktionsspule L_4 unverrückbar fest in einem Kasten montiert ist. Dieser Kreis dient dazu, um festzustellen, ob sich während des Betriebes die Frequenz des Generators geändert hat. Die gesamte Apparatur steht in einem gut geerdeten Käfig. Kreis II und IV sind noch besonders in geerdete Hüllen eingebaut. Ferner sind dauernd die Druckbombe und die äußere Belegung des Druckkondensators geerdet. Die Wellenlänge beträgt 600 m.

Eichung des Drehkondensators und des Zusatzkondensators.

Die Eichung des Drehkondensators des Sekundärkreises und die des festen Zusatzkondensators erfolgten mit der eben beschriebenen Anordnung. Für die Kalibrierung des Drehkondensators wurde als Etalon ein fester, unveränderlicher Zylinderkondensator benutzt, dessen Kapazität zu etwa 35 cm bekannt war. Auf einen genauen Absolutwert dieses Standards konnte verzichtet werden, da bei der Berechnung der D. K. und ihres Druckkoeffizienten nur Quotienten von Kapazitäten eingehen und sich die Meßeinheit heraushebt. Die Eichung wurde so ausgeführt, daß zum Drehkondensator der Zylinderkondensator parallel geschaltet und auf den Frequenzpunkt eingestellt wurde. Dann wurde der Zylinderkondensator durch einen zweiten, parallel geschalteten Drehkondensator ersetzt und dann von neuem zugeschaltet usw., bis die ganze Skala des zu eichenden Kondensators durchlaufen war. Der Zylinderkondensator entsprach etwa 6° des Drehkondensators. In den durch den Zylinderkondensator festgelegten

Intervallen des Drehkondensators wurde geradlinig interpoliert. Der Fehler, der durch die geradlinige Interpolation begangen wurde, entspricht einem Ablesefehler von weniger als einem Noniusteilstrich.

Die Kapazität des Zusatzkondensators C_2' wurde durch Substitution des festen Kondensators durch den Drehkondensator bestimmt. Sie ergab sich zu 30,201 N (N = Kapazität des Etalons).

Brauchbarkeit der Methode.

Um die Brauchbarkeit der Methode für empfindliche Kapazitätsmessungen zu beweisen, wurden zunächst einige Vorversuche angestellt. So wurde die Kapazität eines Zweiplattenkondensators einmal mit einer Resonanzmethode, dann mit der Frequenzmethode bestimmt. Sie ergab sich mit beiden Methoden zu 15,2 ± 0,3 cm. Dieser Kondensator wurde dann zur Messung der D. K. von Benzol benutzt. Die Resonanzmethode ergab 2,38 ± 0,1, die Frequenzmethode 2,31 ± 0,1. Daß die Werte nur auf 5 Proz. genau angegeben werden können, liegt daran, daß die Luftkapazität des verwandten Kondensators klein war, sehr klein vor allem im Vergleich zu der Kapazität der Zuleitungen durch den Bombenkopf.

Es wurde weiter untersucht, inwieweit die elektrische Methode an sich Anlaß zu Fehlern gab.

a) Einfluß der Heizung.

Die Heizungsspannung der beiden Röhren wurde variiert von 7,40—8,15 Volt. 8,15 Volt wurde als Ausgangspunkt benutzt und es betrugen die Änderungen der Kapazität, ausgedrückt in Noniusteilstrichen, a:

V	a
8,15	0
7,78	5
7,65	3
7,40	7

Da es ohne weiteres möglich war, die Heizung während einer Meßreihe auf 1/10 Volt konstant zu halten, kommen also durch Heizung verursachte Fehler nicht in Betracht.

b) Einfluß der Anodenspannung.

Die Anodenspannung wurde von 94 bis 150 Volt verändert. In der Tabelle bedeuten B die dem Frequenzpunkt entsprechenden Kondensatorgrade und *V* die Anodenspannung. Die Zahlen hinter dem Strich sind dabei Teilstriche des Nonius.

V	B	V	B
94	96/10	110	97/12
96	96/11	120	98/5
98	96/10	130	98/13
100	96/9	140	98/9
102	96/13	150	99/0

Die verwandte Anodenbatterie hatte eine so große Kapazität, daß die Schwankungen der Anodenspannung während einer Meßreihe unter 1/10 Volt lagen, also höchstens eine Änderung der Kapazität hervorrufen konnten, die innerhalb der Ablesegenauigkeit lag.

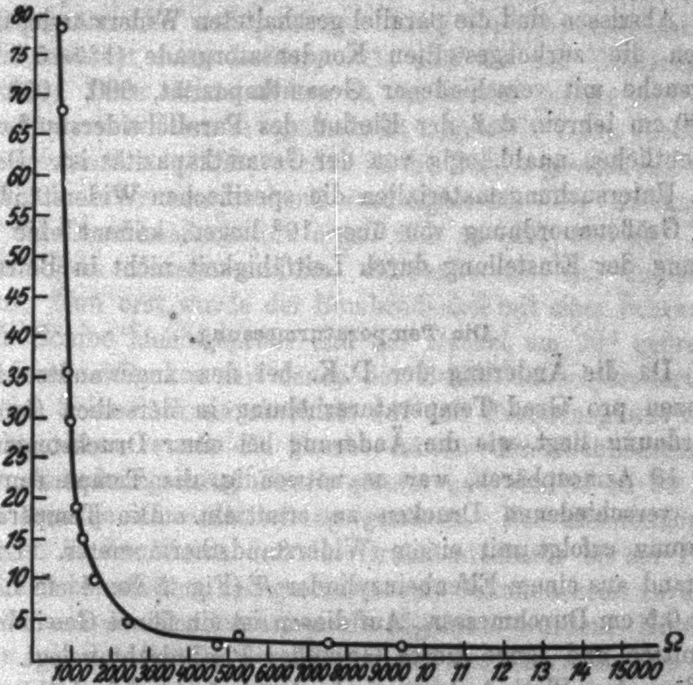


Fig. 8.

c) Einfluß einer zur Kapazität parallel geschalteten Leitfähigkeit.

Es war von Interesse, festzustellen, wie weit sich die Methode eignet, um die D. K. von Substanzen mit verhältnismäßig großer Leitfähigkeit zu messen. Zu diesem Zweck wurde parallel zum Drehkondensator im Sekundärkreis eine Leitfähigkeit gelegt. Als Leitfähigkeit wurde ein Flüssigkeitswiderstand benutzt, der mittels eines kommunizierenden Ballons gefüllt und entleert werden konnte. Dadurch wurde eine Kapazitätsänderung durch Einlegen eines Schalters vermieden. Der Widerstand wurde mit einer Brückenanordnung gemessen. Es ergab sich Folgendes: Hat die Parallelleitfähigkeit einen Widerstand, der größer als 50000 Ohm ist, so hat sie auf die Einstellung des Sekundärkreises überhaupt keinen Einfluß. Bei geringerem Widerstand dagegen wirkt die Leitfähigkeit wie ein parallel geschalteter Kondensator und dieser Einfluß wächst mit abnehmendem Widerstand sehr stark. Einen Teil der Messungen gibt Fig. 8 wieder.

Abszissen sind die parallel geschalteten Widerstände, Ordinaten die zurückgestellten Kondensatorgrade ($1^\circ = 5{,}5$ cm). Versuche mit verschiedener Gesamtkapazität, 600, 1000 und 2000 cm lehren, daß der Einfluß des Parallelwiderstandes im wesentlichen unabhängig von der Gesamtkapazität ist. Da bei den Untersuchungsmaterialien die spezifischen Widerstände in der Größenanordnung von über 10^8 liegen, kommt eine Fälschung der Einstellung durch Leitfähigkeit nicht in Betracht.

Die Temperaturmessung.

Da die Änderung der D.K. bei den angewandten Substanzen pro Grad Temperaturerhöhung in derselben Größenanordnung liegt, wie die Änderung bei einer Drucksteigerung um 10 Atmosphären, war es notwendig, die Temperatur bei den verschiedenen Drucken zu ermitteln. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Widerstandsthermometer. Dieses bestand aus einem Elfenbeinzylinder *W* (Fig. 2) von 1 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser. Auf diesen ist ein feines Gewinde geschnitten und längs dieses Gewindes Platindraht gelegt. Die Enden des Platindrahtes sind an dicke Kupferdrähte gelötet, die in den Elfenbeinzylinder eingeführt und durch Elfenbeinstege voneinander isoliert sind. Der oberste dieser Stege, *G*, ist als Konus ausgebildet und wurde zugleich als Verschluß des Füllrohres des Druckkondensators benutzt. Der Konus hat oben einen hervorstehenden Rand, der auf dem Füllrohr aufsitzt und durch eine Überfangmutter *M* fest auf das Rohr gepreßt wird. Die Widerstandsmessung erfolgte mit einer empfindlichen Brückenanordnung.

Das Widerstandsthermometer wurde mittels eines Normalthermometers bei steigender und fallender Temperatur geeicht. Das Normalthermometer war in $^1/_{10}$ Grade geteilt, so daß noch $^1/_{100}$ Grad geschätzt werden konnte. Der Widerstand des Platinthermometers ergab sich in dem in Frage kommenden Bereich von 8 bis 30° als lineare Funktion der Temperatur. Bei 20° beträgt der Gesamtwiderstand 28,761 Ohm, die Änderung pro Grad ist 0,105 Ohm.

Gang der Messungen.

Vor jeder Neufüllung wurde der Druckkondensator auseinandergenommen und gereinigt. Nach dem Zusammensetzen wurde zunächst seine Luftkapazität und die der Zuleitungen bestimmt. Dazu wurde er leer in die Bombe gesetzt und der Sekundärkreis auf den Frequenzpunkt eingestellt. Dann wurde er herausgenommen, gefüllt, wieder in die Bombe gesetzt und der Drehkondensator entsprechend zurückgestellt. Die Luftkapazität des Druckkondensators ergab sich zu etwa 620 cm. Bei mehrmaligem Zusammensetzen schwankt sie um ungefähr 6 Proz. Nun erst wurde der Bombendeckel mit einer Schraube in die Bombe hineingepreßt und der Deckel um 90° gedreht, so daß seine Backen mit denen der Bombe korrespondierten, und der Sekundärkreis abermals auf den Frequenzpunkt eingestellt. Dann wurde die Bombe mittels der oben beschriebenen Anordnung unter Druck gesetzt und von 50 zu 50 Atmosphären je eine Einstellung gemacht. Die Einstellungen erfolgten in der Weise, daß der Drehkondensator bis zur Tongleichheit bei offenem und geschlossenem Sekundärkreis zurückgestellt und die Kondensatorgrade abgelesen wurden. Hierauf wurde mit der Brücke der Widerstand des Thermometers bestimmt, dann der Sekundärkreis noch zweimal verstimmt und neu eingestellt und zuletzt noch einmal die Temperatur gemessen. So erhielt man bei jedem Druck 3 Ablesungen für die elektrische und 2 für die Temperaturbestimmung. Es zeigte sich, daß die einzelnen Ablesungen am Drehkondensator, abgesehen von ganz vereinzelten Ausnahmen, nicht mehr als um 2 Noniusteilstriche differierten. Das entspricht einer Kapazitätsdifferenz von höchstens 0,4 cm, das ist $^1/_8$ pro Mille der Kapazität des Druckkondensators. Die Genauigkeitsgrenze der Temperaturmessung liegt bei etwa 0,003 Ohm, also bei 0,1 pro Mille des Gesamtwiderstandes. Das bedeutet eine Temperaturmessung auf $^1/_{30}$ bis $^1/_{40}$ Grad. Dabei sind Temperaturschwankungen während der elektrischen Einstellung, die etwa 2 Minuten dauert, schon inbegriffen. Der Druck wurde bis zu 800 Atmosphären gesteigert und es wurde sowohl bei steigendem wie bei fallendem Druck gemessen. Die Temperatur stieg bei der Kompression um etwa 4°, bei der Dilation fiel sie bis etwa 3° unter den Ausgangswert.

Eine Kontrolle darüber, ob sich während der Meßreihe die Frequenz des Generators änderte, wurde auf folgende Weise durchgeführt. Bei Beginn der Meßreihe wurde der Prüfresonanzkreis geschlossen und die Frequenz des Generators so eingestellt, daß das Öffnen und Schließen des Prüfresonanzkreises keine Tonänderung hervorrief. Dann wurde der Prüfkreis abgeschaltet und die Meßreihe begonnen. Am Schluß der Meßreihe wurde dann der Prüfkreis wieder angelegt und festgestellt, ob sich auch jetzt beim Öffnen und Schließen die Primärfrequenz nicht änderte. Leider blieb die Generatorfrequenz, auch wenn die Röhren schon eine Stunde vor Beginn der Messungen in Betrieb gesetzt wurden, meist nicht ganz konstant. Um den dadurch entstehenden Fehler zu eliminieren, wurde nach je 200 Atmosphären Drucksteigerung der Druckkondensator abgeschaltet und probiert, ob der Frequenzpunkt noch bei derselben Stellung des Drehkondensators erreicht wurde, wie zu Beginn der Meßreihe. War dies nicht der Fall, so wurde die Verschiebung des Drehkondensators als Korrektion in Anrechnung gebracht. Die Verschiebung betrug während einer Meßreihe etwa 10 Teilstriche am Nonius.

Bei den Messungen machte sich eine Fehlerquelle störend bemerkbar, die durch den Bau der Bombe bedingt ist. Während bei Steigerung des Druckes stets eine Zunahme der D.K. stattfindet, nahm die Kapazität des Sekundärkreises anfangs, besonders bei den ersten 5 bis 10 Atmosphären, mit wachsendem Druck ab. Bei 10 Atmosphären erreichte sie ein Minimum. Diese Abnahme kann keinesfalls im Verhalten der D.K. begründet sein, denn sie ergab sich bei allen untersuchten

Substanzen vollständig gleichmäßig, obgleich **Waibel**, der gerade bei niedrigen Drucken arbeitet, von Anfang an ein ganz gleichmäßiges Anwachsen der D. K. mit dem Drucke findet. Sie läßt sich dadurch erklären, daß bei beginnender Kompression der Verschlußdeckel der Bombe, mit dem der Druckkondensator verbunden ist, etwas gehoben wird, und sich dadurch die Zusatzkapazität zwischen dem Druckkondensator und dessen Zuleitungen gegen die Bombenwand ändert. Um feststellen zu können, bis zu welchem Druck sich dieser Einfluß des Bombendeckels geltend macht, wurden Versuche mit einem Mehrplattenkondensator angestellt. Der Verlauf der Kapazität bei niedrigen Drucken ist in den Fig. 9 und 10 wiedergegeben.

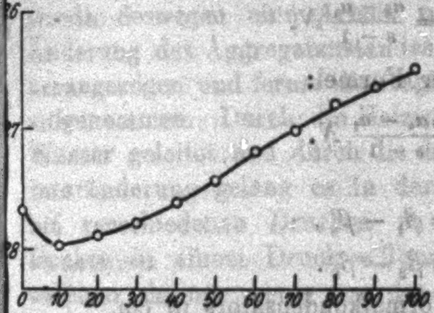


Fig. 9.

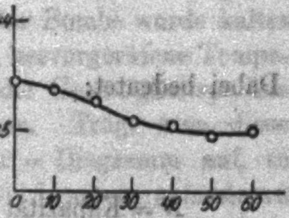


Fig. 10.

Bei beiden Kurven sind als Abszissen Drucke, als negative Ordinaten Kondensatorgrade aufgetragen. Fig. 9 wurde aufgenommen, als der Druckkondensator, gefüllt mit Hexan, in der Bombe war, Fig. 10 mit dem offenen Mehrplattenkondensator, dessen Dielektrikum die Druckflüssigkeit, Paraffinöl, war. Die Kapazität des letzten Kondensators war kleiner als die des Druckkondensators, so daß sich der eigentliche Druckeffekt des Paraffinöls nicht bemerkbar machen konnte. Infolgedessen kam es hier nicht zur Ausbildung eines Minimums, sondern die Kapazität nimmt nur ab und stellt sich dann von 40 Atmosphären ab auf einen konstanten Wert ein. Aus den Kurven, besonders aus Fig. 10 ist ersichtlich, daß sich der Einfluß der Fehlerquelle nicht weiter als bis zu 50 Atmosphären bemerkbar macht. Auf die Bestimmung des Druckkoeffizienten in den ersten 50 Atmosphären mußte verzichtet werden.

Die Meßresultate.

Zunächst wurde die Luftkapazität des Druckkondensators und die Kapazität der Zuleitungen berechnet. Es sei β_0 die Einstellung des Drehkondensators ohne zugeschalteten Druckkondensator, β_1 die Einstellung mit parallel liegendem, luftgefülltem, β_2 die mit Dielektrikum gefülltem Kondensator, ferner ε der Absolutwert der D. K. der betreffenden Substanz bei Atmosphärendruck. Zu jedem β werden die aus der Eichung hervorgehenden Werte der Kapazität, ausgedrückt in Vielfachen des als Normale zugrunde gelegten Zylinderkondensators, genommen, und die Kapazität des Druckkondensators nach der Formel berechnet:

$$c = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\varepsilon - 1} N,$$

die der Zuleitungen nach der Formel:

$$c' = \frac{\varepsilon \alpha_2 - \alpha_1}{\varepsilon - 1} N.$$

Dabei bedeutet:

$$\alpha_1 = \beta_1 - \beta_0,$$
$$\alpha_2 = \beta_2 - \beta_0.$$

N = Kapazität des Normalkondensators in cm.

Führt man noch ein: β_3 für die Drehkondensatoreinstellung beim Drucke p, dann findet man die durch die Druckerhöhung bedingte Kapazitätszunahme ΔC durch die Differenz der zu β_2 und β_3 gehörigen, aus der Eichtabelle zu entnehmenden Kapazitätswerte. Die Zunahme der D. K. berechnet sich dann einfach durch

$$\Delta \varepsilon = \frac{\Delta C}{c} \qquad \left.\begin{array}{l} C = \text{Gesamtkapazität} \\ c = \text{Luftkapazität} \end{array}\right\} \text{des Druckkondensators.}$$

An diesem $\Delta \varepsilon$ ist aber noch eine Korrektur wegen der durch die Kompression veränderten Temperatur anzubringen. (Näheres darüber ist bei den einzelnen Substanzen angegeben.)

1. Benzol.

Bezogen wurde Benzol, rein, von Kahlbaum. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation wurde es so weit gereinigt, daß sein Siedepunkt innerhalb eines halben Grades konstant war. Der Absolutwert und der Temperaturkoeffizient seiner D. K.

wurden den Arbeiten von Isnardi (11) und Graffunder (12) entnommen. Es ist

$$\varepsilon_{18} = 2{,}279 \qquad \text{und} \qquad \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta t} = 0{,}0014\,.$$

In der Nähe des Gefrierpunktes weichen die Angaben der Autoren über den Temperaturkoeffizienten voneinander ab. Es wurden dort die Zahlen von Graffunder benutzt. Bei den ersten Meßreihen mit Benzol ergab sich bei wachsendem Druck zwischen 700 und 800, bei fallendem Druck bei etwa 500 Atmosphären eine spontane Änderung der D. K., die an einem Tonsprung von mehreren Oktaven zu erkennen war. Da sich gleichzeitig die Temperatur um etwa 3° änderte, wurde vermutet, daß das Benzol durch den Druck erstarrt sei. Es wurde deswegen eine Arbeit von Bridgman (13) über die Änderung des Aggregatzustandes von Benzol bei hohem Druck herangezogen und ferner die fraglichen Punkte mehrmals genau aufgenommen. Durch die Heizspirale der Bombe wurde kaltes Wasser geleitet und durch die dadurch hervorgerufene Temperaturänderung gelang es in der Tat, die Unstetigkeitspunkte bei verschiedenen Drucken zu erhalten. Trägt man diese Punkte in einem Druck = Temperatur = Diagramm auf, so weichen sie nur wenig von der von Bridgmann gefundenen Grenzkurve zwischen flüssigem und festem Aggregatzustand ab. Bei Bestimmung dieser Übergangspunkte wurde als besonders angenehm empfunden, daß mit einer akustischen und nicht mit einer optischen Methode gearbeitet wurde. Mit der akustischen Methode war es möglich, während des Pumpens die Änderung der Kapazität an Hand der Tonänderung genau zu verfolgen. Dagegen dürfte es schwierig, wenn nicht überhaupt unmöglich sein, ein Spaltbild zu beobachten und dabei gleichzeitig die Pumpe zu bedienen.

Die D. K.-Werte im festen Zustand können bei weitem nicht die Genauigkeit der Werte in der flüssigen Phase beanspruchen. Festes Benzol bildet rhombische Prismen und es ist nicht zu übersehen, was für Konfigurationsänderungen bei Druckerhöhung stattfinden. Immerhin ist aus den unten angegebenen Zahlen zu erkennen, daß die D. K. des festen Benzols einen positiven Druckkoeffizienten hat. Isnardi (11) bestimmt bei Normaldruck den Temperaturkoeffizienten der

D. K. des festen Benzols. Mit diesem Koeffizienten wurden die D. K.-Werte bei erhöhtem Druck auf ein und dieselbe Temperatur — und zwar auf 11°, das ist die tiefste erreichte Temperatur, bei der bei den angegebenen Drucken die feste Phase auch wirklich bestand — umgerechnet. Die so gefundenen Werte sind in Tab. 1 niedergelegt worden. Sie sind Mittelwerte aus 6, bei den niedrigeren Drucken aus 2 bis 3 Meßreihen.

Tabelle 1.

p	ε_{11}
300	2,407
350	2,422
400	2,433
450	2,437
500	2,436
550	2,439
600	2,442
650	2,447
700	2,452
750	2,458
800	2,459
850	2,462

Graphisch dargestellt ist der Verlauf der D. K. des festen Benzols in der oberen Kurve von Fig. 11. Für Normaldruck wurde ein Wert zugrunde gelegt, der sich durch Interpolation der Isnardischen Werte auf + 11° ergibt. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß festes Benzol bei Atmosphärendruck und + 11° nicht bestehen kann. Der nicht realisierbare Teil der Kurve ist gestrichelt gezeichnet. Um ein einwandfreies Bild über den Einfluß des Druckes auf die D. K. des flüssigen Benzols zu erhalten, wurden die Messungen nur bis 700 Atmosphären ausgeführt, da ein Festwerden vermieden werden sollte. Es wurden im ganzen 12 Meßreihen aufgenommen. Nach je 2 Reihen bei steigendem und 2 bei fallendem Druck wurde der Kondensator auseinander genommen, gereinigt und seine Luftkapazität neu bestimmt. In Tab. 2 ist in der ersten Spalte der Druck, in den nächsten 3 Spalten der Mittelwert der D. K. je einer Füllung, also von je 4 Meßreihen gegeben. Um den oben beschriebenen, bei den ersten Atmosphären auftretenden Fehler zu eliminieren, sind nicht die Werte bei Normaldruck, sondern die bei 100 Atmosphären als Ausgangswerte gewählt worden. Spalte 5 gibt den Mittelwert sämtlicher Meßreihen. Die D. K.-Werte sind alle auf 18° berechnet. Spalte 6 gibt den Druckkoeffizienten an. Dieser wurde jeweils über ein Bereich von 200 Atmosphären berechnet, z. B.

$$D_{200} = \frac{D_{300} - D_{100}}{\frac{D_{100} + D_{300}}{2}} \cdot \frac{1}{200}.$$

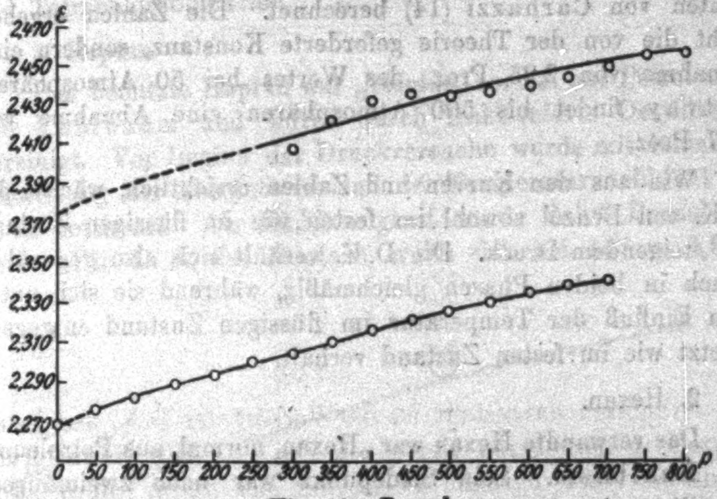


Fig. 11. Benzol.

Tabelle 2.

Flüssiges Benzol bei 18°.

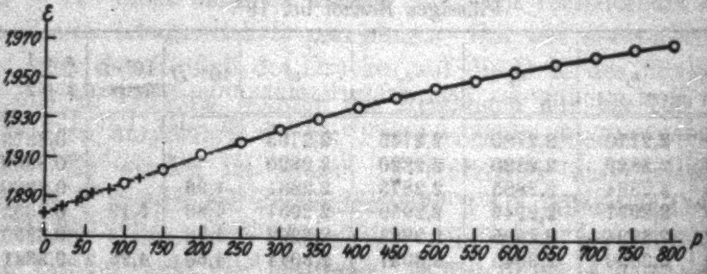
p	ε_1	ε_2	ε_3	ε	$10^5 \cdot D$	$10^5 \cdot D$ (Ortvay)	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$
50	2,2770	2,2780	2,2745	2,2765			0,3378
100	2,2820	2,2820	2,2820	2,2820			0,3368
150	2,2884	2,2885	2,2873	2.2881	4,96		0,3360
200	2,2937	2,2945	2,2930	2,2937	4,88	5,19	0,3355
250	2,2994	2,2995	2,2988	2,2992	4,76		0,3350
300	2,3050	2,3045	2,3037	2,3044	4,60	4,96	0,3341
350	2,3140	2,3100	2,3095	2,3100	4,57		0,3336
400	2,3147	2,3143	2,3157	2,3149	4,58	4,71	0,3330
450	2,3210	2,3200	2,3200	2,3203	4,50		0,3329
500	2,3257	2,3255	2,3255	2,3256	4,15		0,3324
550	2,3317	2,3310	2,3300	2,3309	3,82		0,3318
600	2,3347	2,3338	2,3340	2,3342	3,34		0,3310
650	2,3384	2,3380	2,3380	2,3381			0,3306
700	2,3412	2,3415	2,3410	2,3412			0,3297

Die quadratischen mittleren Fehler der D. K. betrage 0,3 bis 0,4 pro Mille, die der Druckkoeffizienten etwa 4 °/ In Spalte 7 sind zum Vergleich die Werte angegeben, di sich aus den Ortvayschen Dielektrizitätskonstanten berechne Es wurde ferner für jeden Druck der Clausius-Mosottisch Ausdruck gebildet (Spalte 8). Die Dichte von Benzol ist nac Kohlrausch bei 18° und Atmosphärendruck 0,881. Für di anderen Drucke wurde sie mittels der Kompressibilitätskoeffizienten von Carnazzi (14) berechnet. Die Zahlen ergebe nicht die von der Theorie geforderte Konstanz, sondern ein Abnahme von 2,25 Proz. des Wertes bei 50 Atmosphäre Ortvay findet bis 500 Atmosphären eine Abnahme vo 1,17 Proz.

Wie aus den Kurven und Zahlen ersichtlich, wächst di D. K. von Benzol sowohl im festen wie im flüssigen Zustan mit steigendem Druck. Die D. K. verhält sich also gegenübe Druck in beiden Phasen gleichmäßig, während sie sich unte dem Einfluß der Temperatur im flüssigen Zustand entgegengesetzt wie im festen Zustand verhält.

2. Hexan.

Das verwandte Hexan war „Hexan, normal, aus Petroleum" von Kahlbaum. Sein Siedepunkt war nach zweimaligem Destillieren konstant. Der Absolutwert wurde den Tabellen von Landolt-Börnstein, der Temperaturkoeffizient einer Arbeit von Meyer (15) entnommen. Es wurden ebenso wie bei Benzol 12 Meßreihen, je 4 bei ein und derselben Füllung, aufgenommen. Das Gesamtmittel aus allen Füllungen und der



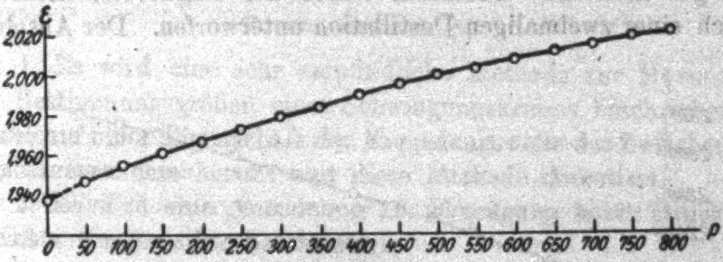
Hexan.

Fig. 12.

entsprechende Druckkoeffizient ist in Tab. 8 angegeben. In der Kurve (Fig. 12) sind mit + die Werte von Waibel eingetragen, wobei seine Werte so umgerechnet sind, daß sie mit meinen bei 100 Atmosphären übereinstimmen. Man sieht, daß sich die Kurven gut aneinander anschließen. Da über den Kompressibilitätskoeffizienten von Hexan bei höheren Drucken nichts bekannt ist, konnte der Clausius-Mosottische Ausdruck nicht berechnet werden. Dasselbe gilt auch für Heptan und Tetrachlorkohlenstoff.

3. Heptan.

Das benutzte Heptan war „Heptan, normal aus Petroleum" von Kahlbaum und wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Vor Beginn der Druckversuche wurde mit derselben Anordnung der Absolutwert und der Temperaturkoeffizient der D. K. bestimmt. Als Eichflüssigkeit wurde dabei Benzol benutzt. Die D. K. des Heptans ergab sich bei 19° zu 1,945.

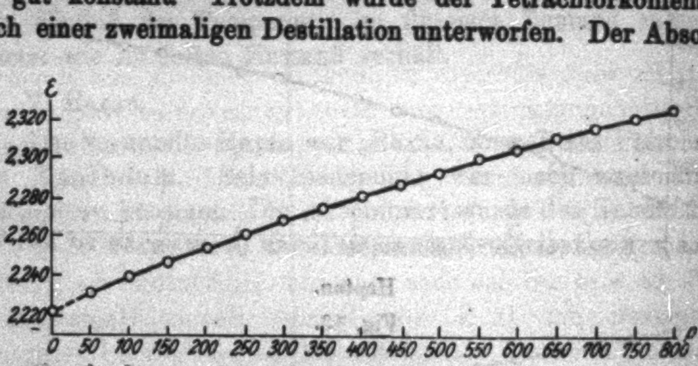


Heptan.
Fig. 13.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde der Druckkondensator in einen hohen Glasstutzen, der mit Paraffinöl gefüllt war, hineingesetzt und die Temperatur im Kondensator mit demselben Widerstandsthermometer, das auch zu den Druckversuchen benutzt wurde, gemessen. Die Temperatur des Ölbades wurde durch sukzesives Mischen mit warmem Öl erhöht, bzw. durch Einsetzen des ganzen Stutzens in ein Gefäß mit Eiswasser erniedrigt, und vor jeder Ablesung das Bad gut umgerührt. Da der Temperaturkoeffizient nur in einem kleinen Intervall um die Zimmertemperatur bestimmt zu werden brauchte, war die Temperatur des Bades während der Einstellungen genügend konstant. Gemessen wurde bei steigende und fallender Temperatur. Die Werte bei beiden Reihe stimmen gut miteinander überein. Für den mittleren Koeffizienten zwischen + 8° und + 22° ergab sich 0,0007. Für di Druckmessung wurden 4 verschiedene Füllungen vorgenommen. Mit den ersten 3 Füllungen wurde je 2 mal bei zunehmendem und abnehmendem Druck gemessen, mit der letzten nur einmal in beiden Druckrichtungen. Tab. 3 gibt die gefundenen D. K. und Druckkoeffizienten. Der Druckkoeffizient ergibt sich durchweg kleiner als bei Hexan. Graphisch ist der Verlauf der D. K. des Heptans in Fig. 13 dargestellt. Auch hier ist, wie bei den vorhergehenden Substanzen der Wert bei 100 Atmosphären zugrunde gelegt. Die interpolierte Kurve ist gestrichelt gezeichnet.

4. Tetrachlorkohlenstoff.

Der Siedepunkt des Tetrachlorkohlenstoffs war von Anfang an gut konstant. Trotzdem wurde der Tetrachlorkohlenstoff noch einer zweimaligen Destillation unterworfen. Der Absolutwert wurde mit der Meßanordnung bestimmt und ergab sich, auf Benzol bezogen, zu 2,227 bei 18°. Der Temperaturkoeffizient wurde der Arbeit von Isnardi entnommen. Der Kondensator wurde 4 mal gefüllt und mit jeder Füllung 4 Meßreihen gemacht. Die Werte sind in Tab. 3 und in Fig. 14 niedergelegt.



Tetrachlorkohlenstoff.

Fig. 14.

Das punktierte Stück der Kurve ist auch hier wieder graphisch interpoliert.

Tabelle 3.

p	Hexan		Heptan		Tetrachlorkohlenstoff	
	ε	$10^5 \cdot D$	ε	$10^5 \cdot D$	ε	$10^5 \cdot D$
50	1,8905		1,9468		2,2311	
100	1,8970		1,9540		2,2380	
150	1,9044	7,25	1,9606	6,53	2,2455	6,26
200	1,9109	7,25	1,9671	6,23	2,2530	6,28
250	1,9181	6,94	1,9724	5,98	2,2592	6,06
300	1,9247	6,73	1,9785	5,59	2,2663	5,78
350	1,9310	6,12	1,9842	5,55	2,2729	5,73
400	1,9368	5,73	1,9892	5,35	2,2792	5,59
450	1,9417	5,26	1,9944	4,95	2,2855	5,36
500	1,9469	4,99	1,9998	4,73	2,2918	5,09
550	1,9514	5,00	2,0038	4,39	2,2974	4,91
600	1,9562	4,81	2,0081	3,89	2,3025	4,54
650	1,9612	4,62	2,0120	3,80	2,3081	4,29
700	1,9657	4,42	2,0154	3,55	2,3127	4,26
750	1,9665		2,0191		2,3172	
800	1,9736		2,0224		2,3222	

Zusammenfassung.

1. Es wird eine sehr empfindliche Methode zur Messung von Bestimmungsgrößen eines Schwingungskreises beschrieben, welche auf einer Eigenschaft der Koppelungswelle des Zwischenkreisröhrensenders beruht und diese Methode diskutiert.

2. Es wird eine Anordnung zur Erzeugung hoher Drucke in einem Kondensator beschrieben.

3. Es wird mit den oben genannten Hilfsmitteln die Druckanhängigkeit der D. K. von Benzol, Hexan, Heptan und Tetrachlorkohlenstoff von 50 bis 800 Atmosphären Überdruck gemessen und gezeigt, daß die D. K. mit dem Druck schwach verzögert zunimmt.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Geheimrat Des Coudres und Hrn. Prof. Jaffé für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen. Der Helmholtz-Gesellschaft danke ich für die Mittel zum Bau des Druckkondensators.

Leipzig, Theoretisch-Physikalisches Institut.
April 1925.

Literatur.

1) **W. C. Röntgen**, Wied. Ann. 52. S. 591. 1894.
2) **F. Ratz**, Ztschr. f. phys. Chemie. 19. S. 94. 1896.
3) **R. Ortvay**, Ann. d. Phys. 36. S. 1. 1911.
4) **G. Falckenberg**, Ann. d. Phys. 61. S. 145. 1920.
5) **F. Waibel**, Ann. d. Phys. 72. S. 161. 1923.
6) **Th. des Coudres**, Ber. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wissenschaften. 62. S. 296. 1910.
7) **M. Wien**, Wied. Ann. 61. S. 151. 1897.
8) **K. Heegner**, Arch. f. Elektrot. 9. S. 127. 1921.
9) **H. Pauli**, Jahrb. f. drahtl. Tel. 17. S. 322. 1921.
10) **H. Pauli**, Ztschr. f. techn. Phys. III. 7. S. 256. 1922.
11) **H. Isnardi**, Ztschr. f. Phys. 9. S. 153. 1922.
12) **W. Graffunder**, Ann. d. Phys. 70. S. 225. 1923.
13) **P. W. Bridgman**, Contributions from the Jefferson Laboratory. 11. p. 142. 1914.
14) **L. P. Carnazzi**, Nuovo Cimento V, 9. p. 169. 1905.
15) **L. E. H. L. Meyer**, Ztschr. f. Phys. 24. S. 148. 1924.

(Eingegangen 25. April 1925.)

4. *Anregungsmaxima einiger Spektrallinien in den Schichten der positiven Säule des Wasserstoffs;*

von Ernst Lau.

(Mitteilung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Es besteht seit längerer Zeit ein großes Interesse, die Anregungsgrenzen und die Anregungsfunktionen der Spektrallinien des Wasserstoffs festzustellen. Auf die Einzelheiten der verschiedenen experimentellen Methoden und ihre Ergebnisse ausführlich einzugehen, erübrigt sich, sie sind mehrfach im Zusammenhang dargestellt.

In dieser Arbeit wurden die Anregungsmaxima verschiedener Linien in einer *Wasserstoffschicht* untersucht. Diese Schichten zeigen bereits dem bloßen Auge deutlich Farbänderungen. **Stark**[1]) hat als erster den blauen Teil eines solchen Spektrums aufgenommen und dabei erhebliche Unterschiede in der Intensitätsverteilung der einzelnen Linien gefunden. Späterhin hat besonders **Seeliger**[2]) diese Methode mehrfach angewendet.

Die Versuchsanordnung bestand aus einem Rohr von etwa 4 cm lichter Weite, in das eine Wehneltkathode, die von einer besonderen Akkumulatorenbatterie gespeist wurde, und eine Kupferanode hineinragte. Der Entladungsweg betrug nur 11 cm. Meist entstanden bei geeigneten Drucken 3 bis 4 Schichten. Die elektrostatisch gemessene Spannung am Rohr betrug 130 bis 150 Volt, die Stromstärke war meist 30 bis 40 Milliampere. Als Stromquelle wurde ein Gleichstromumformer 120/600 Volt benutzt. In Serie mit dem Entladungsrohr lag zum Schutze gegen Lichtbogenbildung ein Silitstab. Das Entladungsrohr wurde dauernd von feuchtem Wasserstoff aus einem Kippschen Apparat durchströmt.

---

[1]) J. **Stark**, Ann. d. Phys. 52. S. 272. 1917.

[2]) Die letzte Arbeit: R. **Seeliger** u. J. **Okubo**, Phys. Ztschr. 25. S. 337. 1924.

Bemerkenswert ist, daß der Wasserstoff nicht durch einen Quetschhahn oder eine Kapillare der Röhre zugeleitet wurde, sondern durch einen undichten Schliff. Eine derartige Anordnung zeigt Fig. 1. *a* ist der undichte Schliff, der in einem dichten, gefetteten Schliff *b* angeordnet ist. Der Schliff *a* ist entweder gar nicht, oder doch nur unvollständig gefettet. Der Wasserstoff tritt in einen vorher ausgepumpten Raum *f* ein und geht über den undichten Schliff *a* in das Geisslerrohr. Die beiden Schliffe *c* und *b* sind vorhanden, damit der Apparat geöffnet und die Fettung des Schliffes *a* geregelt werden kann. Mit Hilfe dieser Anordnung ist es möglich, auch mit langsam pumpenden Pumpen einen tagelang konstanten Druck bei durchströmenden Gas zu erhalten. Durch Verändern des Druckes in dem durch die Hähne *d* und *e* abschließbaren Raum *f* kann man den Druck aufs feinste regulieren und auch geringe Drucke von $^1/_{1000}$ mm und darunter konstant halten. Hier gelang es mit dieser Anordnung tagelang auch nach Erneuerung der Glühkathode immer wieder das gleiche Schichtbild zu erreichen.

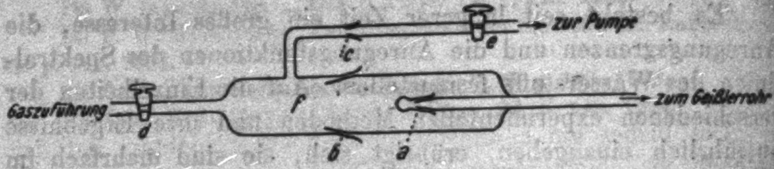


Fig. 1.

Die Schicht wurde auf dem Spalt verschiedener Prismenspektrographen der PTR. mit geringer Verkleinerung abgebildet. Auf dem Spalt wurde meist ziemlich am oberen Ende als Marke ein Schattenobjekt von etwa 0,5 mm Durchmesser angebracht, das zur Orientierung für die Lage der Spektrallinien diente. Die Spektrogramme (etwa eine Stunde Exposition) wurden so ausgewertet, daß der Abstand des Maximums einer Spektrallinie von der Marke mit einem Komparator der PTR., der Messungen in zwei zueinander senkrechten Richtungen gestattet, gemessen wurde. Zunächst wurde die photographische Platte so unter das Mikroskop des Komparators gelegt, daß bei horizontaler Bewegung des Schlittens das Fadenkreuz immer an der Marke entlang glitt. Es ließen sich dann durch die vertikale Bewegung die Lage der Maxima zu der Marke bzw. zueinander bestimmen. Die Lage der Maxima wurde visuell aufgesucht. Auf diesem Wege konnte die Lage des Maximums auf etwa 0,1 mm bestimmt werden. Hr. L. **Janicki** führte gelegentlich Kontrollmessungen aus, deren Resultat sich mit den meinigen deckte. Jede Messung wurde zweimal ausgeführt. Auch wurden zur Sicherstellung der Resultate an verschiedenen Platten Messungen gemacht.

1. Die blau-rote Schicht.

Die bisher am häufigsten untersuchte Schichtart hat der Kathode zu einen blauvioletten Saum, der Anode zu ist sie rot abschattiert. Derartige Schichten traten meist 3 bis 4 in unserm Rohr auf. Wir untersuchten zunächst die erste, der Kathode am nächsten liegende Schicht.

Bei bloßer Betrachtung der photographierten Schichten fallen zunächst Unterschiede der Länge der Linien im blauen Teil auf. Diese Teile sind von **Stark** und **Seeliger** nach einer ähnlichen Methode bereits untersucht. **Gehrcke** und **Lau** haben mit der Methode des gebremsten Kathodenstrahls dort noch eine der roten und grünen Fulcherbande entsprechende blaue Bande gefunden. Dieser Teil des Spektrums wird hier weniger bearbeitet. Das Hauptinteresse gilt dem Ort des Maximums der Balmerlinien, des Kontinuums und der roten und grünen Fulcherbande. Wir geben im folgenden eine graphische Darstellung (Fig. 2) über die Lage der Maxima auf der photographischen Platte. Die graphische Darstellung gibt die Lage der Maxima in der Schicht ähnlich wie das Spektrogramm wieder. Nur sind die Linien nicht nach der Wellenlänge geordnet, sondern die zusammengehörigen Linien sind auf einer Vertikalen zusammengestellt. Man sieht, die Orte der Maxima verteilen sich auf etwa 1,5 mm der Photographie. Der Ort des Maximums von H_α wird gleich Null gesetzt; H_α liegt der Kathode am nächsten.

a) Wie man sieht, liegen die Anregungsmaxima von H H_β, H_γ an verschiedenen Stellen der Schicht. Die Linien H H_ε usw. sind nicht vorhanden.

Die einfachste Annahme ist, daß die Maxima der Balme serie dicht an die Stellen der Anregungsgrenzen fallen. D die theoretische Anregungsgeschwindigkeit von H_α 12 Volt, d von H_γ 13 Volt beträgt, würde dann die gesamte Geschwindi keitszunahme in einer Schicht nur 1 Volt betragen. Das i zunächst sehr unwahrscheinlich. Der Spannungsabfall an ein Schicht beträgt auch hier etwa 30 Volt, wie aus der Gesam spannung hervorgeht. Eine Geschwindigkeitszunahme von n 1 Volt würde auch unt Berücksichtigung d Hertzschen Formeln für die ungeordnete G schwindigkeit der Elek tronen mit der bisherige Anschauung nicht ve einbar sein. Wenn al eine so geringe G schwindigkeitszunahme reell sein soll, so müsse noch besondere Gründ vorhanden sein.

Um den Schwieri keiten auszuweiche stellen wir uns zunäch nicht auf den Standpunk daß Anregungsgrenze und Anregungsmaxim zusammenfallen, sonder machen versuchsweise die andere Annahme, daß die Anregung maxima weiter voneinander entfernt liegen als die Anregung grenzen.[2] Unter dieser Annahme bleibt völlig unverständ

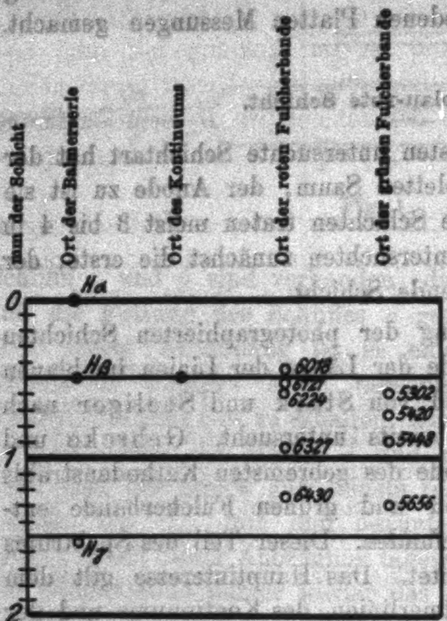


Fig. 2.

---

[1] Günther-Schulze, Ztschr. f. Phys. 31. S. 1. 1925.

[2] Dies steht scheinbar mit den Ergebnissen Seeligers über A regungsfunktionen bei gebremsten Kathodenstrahlen in Einklang; doc kann man aus den Anregungsfunktionen im gebremsten Kathodenstra nicht unmittelbar auf die Anregungsfunktion einer Schicht schließe

lich, warum in der Schicht die Balmerserie mit H_γ aufhört. Es müßte doch dann in der Nähe, wo für H_γ ein Anregungsmaximum besteht, H_δ die Anregungsgrenze längst überschritten haben, also H_δ auf dem Spektrogramm sichtbar sein. Dies ist aber nicht der Fall. Es bleibt daher kaum eine andere Deutung als die frühere, daß tatsächlich die Anregungsgrenze und das Anregungsmaximum bei H_α, H_β, H_γ nahezu zusammenfällt.

Aus der graphischen Darstellung sieht man ferner, daß der Abstand H_α und H_β nur etwa die Hälfte von dem zwischen H_β und H_γ beträgt. Die theoretischen Anregungsgrenzen liegen für H_α bei 12 Volt, für H_β bei 12,7, für H_γ bei 13 Volt. Dieser Befund ist im Einklang mit dem bekannten Verlauf des Potentialgradienten. Dieser Gradient ist auf der kathodischen Seite der Schicht (wo H_α sein Maximum hat) größer als auf der anodischen Seite (wo H_γ sein Maximum hat).

Man darf nicht unerwähnt lassen, daß diese Betrachtungen noch einen Umstand, nämlich die Konzentration der Träger, unberücksichtigt lassen. Hierauf wird weiter unten eingegangen.

b) Die roten und grünen Fulcherbanden[1]) bestehen im wesentlichen aus einer Serie von Triplets. Die kurzwelligste der drei Linien pflegt die lichtstärkste zu sein. Der Ort des Maximums dieser Hauptlinien ist aus der graphischen Darstellung zu entnehmen. Wie man sieht, liegen die kurzwelligeren Linien jedes der beiden Bandensysteme näher an der Kathode, also vermutlich bei kleineren Elektronengeschwindig-

---

denn in einer Anordnung für gebremste Kathodenstrahlen mit den verschiedenen metallischen Netzen ist nach **Wood**[2]) und **Gehrcke** und **Lau**[3]) die Existenz von Atomwasserstoff sehr unwahrscheinlich. Die Anregung setzt demnach eine Dissoziation von Wasserstoff voraus, was in der Schicht vermutlich unnötig ist, da Atomwasserstoff genügend vorhanden ist.

[1]) Über die Frage der Zuordnung der Linien vgl. besonders **R. Mecke**, Phys. Ztschr. **26**. S. 217. 1925; ferner **W. E. Curtis**, Proc. Royal Society, A **107**. S. 570. 1925.

[2]) **R. W. Wood**, Phil. Mag. **44**. S. 538 bis 546. 1922.

[3]) **E. Gehrcke** u. **E. Lau**, Sitzungsbericht der preußischen Akad. XXXII. S. 453. 1922.

keiten als die langwelligeren. Das ist umgekehrt wie b den Balmerlinien. Das gesamte grüne Bandensystem lie nach meinen Messungen bei etwas größeren Elektrone geschwindigkeiten als das rote. Ebenso wie bei der Balme serie rücken die Maxima der Bandenlinien um so weit auseinander, je mehr man sich dem anodischen Ende d Schicht nähert. Benutzt man H_α, H_β, H_γ als Eichmarken fü Elektronengeschwindigkeiten, so ergeben sich die Unterschied der Anregungsspannungen zwischen zwei aufeinanderfolgende Hauptlinien eines Bandensystems von der Größe 0,05 b 0,08 Volt.

Dies Ergebnis findet eine Stütze in früheren Beobachtunge Gehrcke und Lau haben Aufnahmen mit gebremsten Kathode strahl gewonnen, aus denen hervorgeht, daß die Anregungsgrenzen der Hauptlinien sehr nahe beieinander liegen; auc die Anregungsmaxima lagen so nahe beieinander, daß es u möglich war, Unterschiede in den Anregungsverhältnissen z finden. Hieraus folgt, in Übereinstimmung mit den bisherige Ergebnissen, daß für die jetzt in der Schicht gefundenen Unte schiede der Anregungsörter der Linien der Fulcherbanden di entsprechenden Anregungsspannungen nur wenig unterschiede sein können.

Die Hauptlinien der Fulcherbanden gehören zu eine Triplet. Diese Tripletgruppen scheinen die Anregungsmaxim immer an den gleichen Stellen der Schicht zu haben. Da selbe gilt für die übrigen, meist lichtschwächeren, auch zu de Banden gehörigen Linien. Doch ist zu bemerken, daß di Linie 6400 auf der Höhe der Hauptlinie 6327, die Linien 636 und 6300 auf der Höhe der Hauptlinie 6224 zu liegen scheine also nicht dort, wo die unmittelbar benachbarten Hauptlinie ihr Maximum haben. Über diese Einzelheiten müssen di Ergebnisse noch mit besseren experimentellen Hilfsmitteln vertieft werden (Aufnahme mit größerer Dispersion, Photometrie).

Über die Intensität der Fulcherbanden in der Schich läßt sich aus einem Vergleich der Aufnahmen der positive Säule oder auch einer einzelnen Schicht mit den Photographie des gebremsten Kathodenstrahls folgendes aussagen: Beim gebremsten Kathodenstrahl sind die Hauptlinien der Fulcher banden jedes Systems fast gleich stark, dagegen in der Schicht sind die langwelligen Linien, d. h. Linien mit größeren Anregungsspannungen, erheblich lichtschwächer als die kurzwelligeren. Dieser Befund läßt sich auf die Seltenheit der schnelleren Elektronen zurückführen.

c) Auch das *Kontinuum* tritt wie stets, wenn das Viellinienspektrum stark ist, in den Schichten auf. Aus früheren Untersuchungen hat sich ergeben, daß das Kontinuum durch geringere Elektronengeschwindigkeiten anregbarer ist als die Fulcherbande. Dieses Resultat ist im Einklang mit dem Auftreten in der Schicht. Das Kontinuum befindet sich, wie aus der graphischen Darstellung ersichtlich ist, an einer Stelle, die der Kathode näher ist als die meisten Linien der Fulcherbande. Horton und Dawis[1]) fanden als Anregungsspannung des Kontinuums 12,6 Volt. Es hat demnach etwa dieselbe Anregungsspannung wie H_β. Auch bei meinen Photographien liegt das Kontinuum in unmittelbarer Nachbarschaft von H_β. Das ist eine Bestätigung obiger Auffassung. Ferner ist bekannt, daß das Anregungsmaximum bis tief in das Ultraviolett hinein bei derselben Anregungsspannung liegt. Auch bei der Ausmessung der Lage des Maximums auf den Platten der photographierten Schicht ergab sich, daß innerhalb der Fehler das Maximum zwischen 4000 und 5000 Å.-E. an derselben Stelle liegt.

d) Die zweite blaurote Schicht ist nicht völlig gleich der ersten, trotzdem sie dem bloßen Auge ebenso gefärbt erscheint. Die wichtigste Besonderheit ist: H_α geht weit über den Rand der Schicht hinaus der Kathode zu. Wenn man also auf die graphische Darstellung zurückgeht, so würde H_α an derselben Stelle liegen. H_β würde gleichfalls an derselben Stelle bleiben. Sämtliche anderen Maxima würden aber um etwa 0,3 mm der Anode zu rücken. Das Kontinuum und die Fulcherbanden behalten ihre Stellung zueinander. Die Deutung der Tatsache, daß H_α und H_β näher zur Kathode hin liegen, ist wohl darin zu finden, daß innerhalb der ersten Schicht eine starke Konzentrationsabnahme vom Atomwasserstoff zur Kathode hin stattfindet.

---

[1]) Vgl. hierzu E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. d. Phys. **76**. S. 673. 1925.

2. Die rotblauen Schichten.

Bei etwas geringerem Druck verändert sich das Schichtbild folgendermaßen. Die Schichten springen plötzlich ziemlich dicht an die Kathode, ihre Zahl wächst in dem Rohrteil von 11 cm Länge gleichzeitig von 4 auf 6 bis 8. Die erste Schicht zeigt der Kathode zugewendet einen rötlichen Saum, während der der Anode zugewendete Teil blauviolett ist. Auch die nächsten Schichten zeigen ein ähnliches Aussehen. Schon bei Betrachtung mit bloßem Auge sind also die Schichtfärbungen jetzt in umgekehrter Reihenfolge wie bei den zuerst beschriebenen Schichten. Auf der Photographie zeigt sich etwas durchaus ähnliches. Am kathodischen Rand sind sämtliche Linien der Fulcherbanden lichtstark vorhanden, die kurzwelligeren eines Bandensystems setzten sich weiter zur Anode hin fort. Auch das Kontinuum erreicht sein Maximum erst da, wo die meisten Linien der Fulcherbanden bereits im Abklingen begriffen sind. H_α erscheint erst ganz am anodischen Ende der Schicht. Bemerkenswert ist, daß die Gesamtspannung an dem Rohr keineswegs verändert wird. Es fällt also auf jede Schicht nur etwa die halbe Spannung von den zuerst beschriebenen Schichten. Man kommt demnach zu dem Resultat, daß eine kritische Spannung an den Schichten besteht, bei der sich die Reihenfolge der anregenden Elektronengeschwindigkeiten umkehrt. Diese kritische Spannung an einer Schicht zu realisieren, scheint sehr schwer zu sein. Mir ist es nur gelungen, eine erheblich höhere oder eine erheblich niedrigere Spannung zu erzielen. Der Übergang erfolgte bei Druckänderung sprungweise.

Oben wurden Bedenken geäußert, daß die geringe Elektronenbeschleunigung, die sich aus dem Ort der Balmerlinien ergibt, im Widerspruch zu den bisherigen Annahmen steht. Nunmehr sehen wir, daß aus dem Ort der Linien sogar eine Abnahme der Geschwindigkeit gefolgert werden muß. Wir müssen demnach mit einem Elektronenbremsvorgang wohl infolge von Stoßverlusten zu rechnen haben. Dieser Bremsvorgang gestattet erst von einer bestimmten Feldstärke an eine Beschleunigung der Elektronen, sonst tritt eine Bremsung ein. Vielleicht erklärt sich das Kontinuum aus einem derartigen Bremsvorgang. Wir hätten dann eine kontinuierliche Bremsstrahlung, ähnlich wie im Röntgengebiet, vor uns. Das Auftreten von Sekundärelektronen allein kann den Bremsvorgang nicht erklären, denn dann müßte infolge von Raumladung die Feldrichtung innerhalb einer Schicht zweiter Art umgekehrt werden können. Dafür liegt kein Anhalt vor.

3. Doppelschichten.

Im Gegensatz zu den Schichten zweiter Art entstehen die Doppelschichten allmählich bei längerer Brenndauer aus aus zwei aufeinanderfolgenden Schichten der ersten Art. Meist sehen sie so aus, daß von der Kathode angefangen, erst ein blauer Teil, dann ein dunkelbraunroter Teil und dann ein violetter Teil entsteht. Man kann sagen, es sieht fast aus, als ob eine Schicht der ersten Art mit einer der zweiten Art aneinandergefügt wäre. Eine derartige Schicht hat einen gleichen Spannungsabfall wie zwei Schichten der ersten Art. Aus vier Schichten werden allmählich zwei Doppelschichten. Bei längerer Brenndauer tritt allerdings an der Anode eine dritte Doppelschicht auf, während die anderen Doppelschichten etwas zusammenrücken. Dann sinkt die Spannung, die an den Doppelschichten ist. Oft veränderten die Doppelschichten sich in dem Sinn, daß ein Schichtpaar entstand, wovon die eine Schicht blau, die andere rötlich war. Das Leuchten der blauen Schicht besteht dann *fast* allein aus dem Kontinuum.

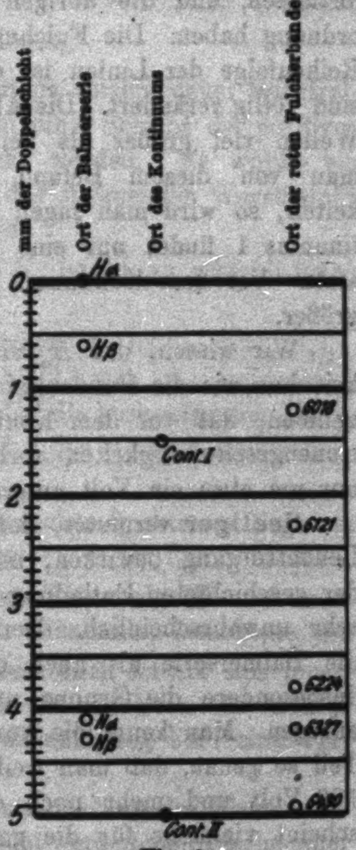


Fig. 3.

In der graphischen Darstellung (Fig. 3) geben wir die Lage der Intensitätsmaxima in einer Doppelschicht wieder, wenn die Farbenfolge wie zuerst beschrieben ist. Und zwar ist es nicht die erste Doppelschicht, sondern die zweite. Vergleichen wir die Darstellung mit der ersten graphischen Darstellung, so finden wir für die Balmerserie und das Kontinuum zunächst einfach eine Verdoppelung der Anordnung in der einfachen Schicht. Allerdings muß man zum Vergleich auch dort die zweite Schicht heranziehen, bei der H_α und H_β vor das Kontinuum gerückt ist. Würden wir die erste Doppelschicht darstellen, so müßten wir das erste Maximum von H_α fortlassen, und die übrigen Linien würden die gleiche Anordnung haben. Die Fulcherbande erscheint nur einmal. Die Reihenfolge der Linien ist erhalten, aber die Abstandsfolgen sind völlig verändert. Die Abstände sind jetzt bei den kürzeren Wellen viel größer als bei den längeren Wellen. Schließt man von diesem Befund auf die Elektronengeschwindigkeiten, so wird man sagen müssen: in der Gegend des Kontinuums 1 findet nur eine geringe Elektronenbeschleunigung statt. Vor dem Kontinuum 2 dagegen ist die Beschleunigung größer.

Wir wissen, daß H_α eine andere Elektronengeschwindigkeit hat wie die Bandenlinie 6224; wir müssen demnach annehmen, daß vor dem Kontinuum 2 zwei verschiedene Elektronengeschwindigkeiten vorhanden sind, die sich allerdings nur um etwa ein Volt unterscheiden dürften.

Seeliger vermutet, daß außer den Elektronen, die den Leuchtvorgang bewirken, noch viel schnellere Elektronen in der geschichteten Entladung vorhanden sind. Das scheint mir sehr unwahrscheinlich. Derartige Elektronen müßten sowohl die Balmerserie als auch eine große Anzahl blauer Linien (insbesondere die Gruppe um 4630) des Viellinienspektrums anregen. Man kennt die Anregungsfunktion dieser Linien zum Teil so genau, daß man weiß, daß sie auch bei Anregung von 100 Volt und mehr noch ein Leuchten zeigen müßten. Es scheint vielmehr für die geschichtete Entladung im Wasserstoff charakteristisch zu sein, daß Geschwindigkeiten über 13 Volt kaum vorkommen. Erst bei großen Stromstärken und feuchtem Wasserstoff in weiten Rohren hört die Schichtung auf und ändern sich die Verhältnisse (vgl. Wood und Gehrcke und Lau). Dann hört sowohl die Schichtung als auch die starke Beschränkung der anregenden Elektronengeschwindigkeiten auf.

Zum Schluß sei noch auf Erscheinungen, die bei Verunreinigung des Wasserstoffs auftraten, hingewiesen. Stark hat bereits bei einfachen Schichten erster Art gezeigt, daß die Hg-Linien entsprechend ihrer geringeren Anregungsgeschwindigkeit näher an der Kathode auftreten. Bei Verunreinigung des Wasserstoffs mit Stickstoff zeigt sich, daß die roten Banden etwa in derselben Höhe wie H_α auftreten.

Zusammenfassung.

Die Stellen maximalen Leuchtens verschiedener Spektrallinien und des Kontinuums sind in einer Schicht der positiven Säule des Wasserstoffs untersucht worden. Es wurde ein undichter Schliff zur Regulierung des strömenden Wasserstoffs benutzt. Die Hauptergebnisse sind:

1. Die Balmerlinien H_α, H_β, H_γ liegen an verschiedenen Stellen der Schicht.

2. Die Hauptlinien der Fulcherbanden: 6430, 6327, 6224, 6121, 6018 und 5656, 5548, 5420, 5302 liegen an verschiedenen Stellen der Schicht, und zwar so, daß die kurzwelligsten Linien eines Systems, also 6018 und 5302 bei den kleinsten Elektronengeschwindigkeiten auftreten.

3. Das Maximum des kontinuierlichen Spektrums liegt von 5000 bis 4000 Å.-E. etwa an derselben Stelle der Schicht.

4. Bei Schichten mit geringerem Potentialgefälle tritt eine Umkehr der Reihenfolge der Stellen maximalen Leuchtens ein.

5. Die Geschwindigkeit der Elektronen ändert sich innerhalb einer Schicht vermutlich nur um ein Volt. Es tritt je nach der Schichtart bald eine Beschleunigung bald eine Verlangsamung der Elektronen ein.

6. Zur Erklärung der geringen Änderung der Elektronengeschwindigkeit innerhalb einer Schicht werden als Ursache einer Bremsung Stoßverluste an Wasserstoffmolekeln angenommen und die Vermutung ausgesprochen, daß das Kontinuum eine Bremsstrahlung ist.

7. Die Anregungsmaxima einzelner Spektrallinien in einer Doppelschicht sind untersucht worden. Die Balmerserie und

das Kontinuum hat zwei Maxima. Die Fulcherbande tritt nu einmal auf.

8. Die erste Schicht, von der Kathode aus gerechne unterscheidet sich bei einfachen und bei doppelten Schichte von den folgenden im wesentlichen dadurch, daß nach de Kathode zu die Balmerserie, insbesondere H_α und H_β, star geschwächt wird.

9. Es ist kein Anhalt vorhanden, daß außer den anregen den Elektronen noch solche mit größeren Geschwindigkeite in der positiven Säule vorhanden sind.

(Eingegangen 30. April 1925.)

5. *Über den Einfluß von Seitenlöchern auf die Vorgänge im Innern einer zylindrischen Pfeife;*
von E. Ratz.

(Gießener Dissertation.)

Die vorliegende Arbeit sucht den Einfluß festzustellen, den ein seitlich gebohrtes rundes Loch je nach Lage und Größe auf den Schwingungsvorgang im Innern einer gedackten zylindrischen Pfeife ausübt. Hierbei ist das Problem dahingehend zu formulieren, nicht nur die Lage der Knoten und Bäuche für den allgemeinen Fall einer tönenden Luftsäule genau festzulegen, sondern auch über die Druckverhältnisse an jeder Stelle des Innern genau Aufschluß zu geben. Im Gegensatz hierzu wurde bei früheren Arbeiten entweder der Einfluß von Seitenlöchern nicht berücksichtigt, oder aber das Interesse beschränkte sich auf die Untersuchung von Sonderfällen, wie z. B. der Flöte in der Steinhausenschen Arbeit.[1])

Bevor jedoch diese Untersuchung in Angriff genommen werden konnte, bedurfte es zunächst der Ausbildung einer auf modernen Hilfsmitteln aufgebauten Methode, welche die tönende Luftsäule in ihrer ganzen Länge genau zu untersuchen und die Untersuchung einwandfrei auszuwerten gestattete. Hierbei wurde das von Steinhausen benutzte Suchrohr[2]) mit Suchloch beibehalten, weiterhin aber ein Gedanke von Bergmann verwertet, nach dem akustische Vorgänge vermittels elektrischer Übertragung analysiert werden können.[3]) Man läßt nämlich die Impulse, die dem in die tönende Luftsäule hineingebrachten Suchrohr durch das Suchloch hindurch mitgeteilt werden, auf eine Telefonmembran wirken; die hierdurch in dem Telefon erzeugten Wechselströme rufen, durch ein Verstärkersystem geleitet, an den Enden eines hochohmigen Widerstandes eine Potentialdifferenz hervor, deren Größe von dem jeweiligen Stand des Suchloches abhängig ist. Da aber die Potentialdifferenz bequem gemessen werden kann, ist hiermit das gesteckte Ziel erreicht.

---

[1]) W. Steinhausen, Zur Kenntnis der Luftschwingungen in Flöten, Gießener Dissertation 1914 und Ann. d. Phys. 48. S. 693—718. 1915; vgl. auch Winkelmann, Handbuch, 2. Aufl., 2. Bd., S. 427.

[2]) W. Steinhausen, Dissertation, S. 9.

[3]) L. Bergmann, Ztschr. f. Phys. 9. S. 371. 1922.

Die Anregung zu dieser Arbeit und zur Ausbildung der Methode ging von Hrn. Prof. **König** aus; unter seiner Leitung und derjenigen von Hrn. Prof. **Cermak** wurden auch die Untersuchungen im physikalischen Institut der Hessischen Landesuniversität Gießen ausgeführt.

I. Die Versuchsanordnung.

1. Die Pfeife- und Anblasevorrichtung.

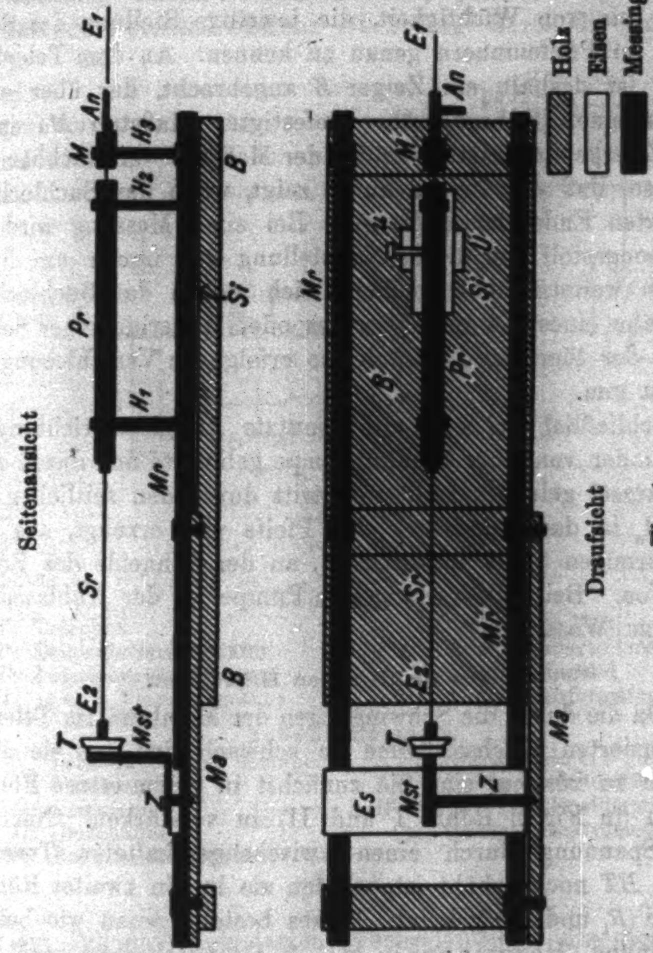
Als tönende Luftsäule dient die Luft in dem Rohr einer gedackten zylindrischen Pfeife, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist. Die Länge des Pfeifenrohres *Pr* ist 36,7 cm, sein innerer Durchmesser 2,05 cm, die Wandstärke 0,075 cm. Das Pfeifenrohr endet in einer kreisrunden Schneide, und diese Öffnung sitzt gerade vor einem ringförmigen Spalt von 0,1 cm Dicke des Mundstückes *M*, durch den die Luft austritt. Mundstück und Pfeifenrohr sind mit 3 Stützen H_1, H_2 und H_3 auf ein Brett *B* montiert. Das Pfeifenrohr läßt sich leicht durch die Stütze H_1 hindurchschieben; die Stütze H_2 hingegen ist fest mit dem Pfeifenrohr verbunden und unten auf einem Schlitten *Si* befestigt. Dieser Schlitten mit fester Skala bewegt sich vermittels einer Mikrometerschraube μ an einer Nullmarke mit Nonius *N* vorbei. Diese Meßvorrichtung gestattet also den relativen Stand des Pfeifenrohres zu dem Mundstück festzulegen.

Zur Untersuchung der Vorgänge im Pfeifeninnern dient ein Messingrohr *Sr* von 91,9 cm Länge und 0,2 cm äußerem Durchmesser, das sogenannte Suchrohr. Dieses gleitet parallel der Pfeifenachse durch eine zentrische Bohrung des gedackten Endes und des Mundstückes hindurch.¹) Ungefähr in der Mitte des Suchrohres ist das Suchloch von 1 mm Durchmesser ge

---

1) Näheres über Suchrohr und Suchloch: **W. Steinhausen**, a. a. O., S. 9.

bohrt. Das Ende E_1 des Suchrohres ist fest zugelötet, das Ende E_2 ist vermittels einer Messinghülse starr mit dem Telephon T verbunden und zwar so, daß die Öffnung des Rohres zentrisch vor der Telephonmembran sitzt. Die Membran hat eine Eigenschwingungszahl von 1000 Schwingungen in der Sekunde, das Telephon besitzt in seinen Wicklungen einen Widerstand von 1000 Ω.



Seitenansicht
E1
An
M
H3
H2
B
Si
Pr
H1
Mr
Sr
B
E2
T
Mst
Ma
Z
Draufsicht
E1
An
M
U
Si
Mr
Pr
B
Sr
Mr
E2
T
Mst
Es
Z
Ma
Holz
Eisen
Messing

Fig. 1.

Um das Suchrohr in der Pfeife zu verschieben, ist das fest mit ihm verbundene Telephon auf ein unten rechtwinklig umgebogenes Messingstück M_{st} geschraubt, das seinerseits auf das Eisenstück E_s gelötet ist. Das ganze Telephongestell gleitet in 2 Ausfräsungen auf 2 fest mit dem Pfeifengestell verbundenen Messingröhren M_r. Bei der Bewegung des Suchrohres ist es nun von Wichtigkeit, die jeweilige Stellung des Suchloches im Pfeifeninnern genau zu kennen. An dem Telephongestell ist deshalb ein Zeiger Z angebracht, der über einen an der einen Führungsröhre befestigten Maßstab Ma spielt. Zum Zwecke der Justierung ist der Maßstab verschiebbar und zwar so, daß der Zeiger auf 0 zeigt, wenn das Suchloch im gedackten Ende der Pfeife ist. Bei einer Messung wird das Telephongestell von dieser Nullstellung aus immer um 5 bis 10 mm weitergerückt; befindet sich jedoch das Suchloch in der Nähe eines Knotens, Bauches oder späterhin eines Seitenloches der tönenden Luftsäule, so erfolgt die Verschiebung von mm zu mm.

Schließlich sei noch die benutzte Anblasevorrichtung erwähnt: der von einer Preßluftpumpe gelieferte und durch einen Windkessel geleitete Luftstrom tritt durch den seitlichen Ansatz A_n in das Mundstück der Pfeife und erzeugt, aus dem kreisförmigen Spalt ausströmend, an der Schneide des Rohres den Ton. Bei vollem Gang der Pumpe ist der Anblasedruck 18,3 cm Wasser.

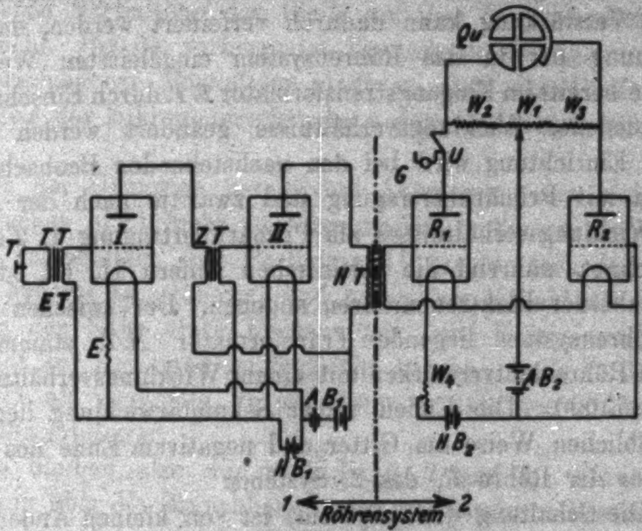
2. Die elektrischen Hilfsmittel.

Da die durch die Schwingungen der Membran im Telephon T induzierten Wechselströme zu schwach sind, um sie direkt messen zu können, sind sie zunächst in einem ersten Röhrensystem (in Fig. 2 Röhre I und II) zu verstärken. Nachdem ihre Spannung durch einen zwischengeschalteten Transformator HT noch erhöht ist, werden sie in ein zweites Röhrensystem (R_1 und R_2) geleitet. Dieses besteht genau wie bei der Anordnung Bergmanns[1]) aus 2 Glühkathodenröhren, von denen die eine R_1 als Verstärkerröhre, die andere R_2 als Kompensationsröhre dient. Beide Röhren sind mit ihren Anodenkreisen so gekoppelt, daß an den Enden eines hochohmigen Widerstandes keine Potentialdifferenz auftritt, solange nicht das Verstärkersystem von Wechselströmen getroffen wird.

---

[1]) L. Bergmann, a. a. O., S. 369–371.

Kommen Wechselströme an, so tritt an diesen beiden Enden eine Potentialdifferenz auf, die mit dem Quadrantelektrometer elektrostatisch gemessen werden kann. Was ist aber durch die Messung dieser Potentialdifferenz geleistet? Die jeweils auftretende Potentialdifferenz ist bedingt durch die Intensität der im Telephon induzierten Wechselströme. Da diese aber von der Stärke der dem Suchrohr mitgeteilten Druckimpulse abhängt, so läßt sich aus der jeweils auftretenden Potentialdifferenz ein relativer Schluß ziehen auf die Druckverhältnisse an der Stelle, an der sich gerade das Loch befindet.



1. Röhrensystem.

T: Telephon
ET: Eingangstransformator
ZT: Zwischentransformator
I, *II*: 1. u. 2. Verstärkerröhre
HB_1: Heizbatterie (6 Volt)
AB_1: Anodenbatterie (106 Volt)
E: Eisenwiderstand
HT: Haupttransformator

2. Röhrensystem.

R_1, R_2: Verstärker- und Kompensationsröhre
G: Amperemeter
U: Umschalter
W_4: Regulierwiderstand
HB_2: Heizbatterie (12 Volt)
AB_2: Anodenbatterie (106 Volt)
W_1, W_2, W_4: Silitwiderstände
Qu: Quadrantelektrometer

Fig. 2.

Die Schaltungsweise der benutzten Verstärker und Meßvorrichtung ist aus der schematischen Skizze der Fig. 2 zu ersehen. Als 1. Röhrensystem dient ein Vierfachverstärkerkasten der A.E.G. Geheizt wird mit 6 Volt, die Anodenbatterie hat eine Spannung von ungefähr 106 Volt. In diesem 1. Röhrensystem kann durch Einschaltung mehrerer Elektronenröhren eine mehrfache Verstärkung der ankommenden Wechselströme erzielt werden. Der Kasten ist nämlich so eingerichtet, daß 2, 3 oder 4 Röhren eingeschaltet werden können.1) Diese gewissermaßen grobe Verstärkung kann dadurch verfeinert werden, daß die Spannung der in das Röhrensystem eingeleiteten Wechselströme bereits im Eingangstransformator *E T.* durch Einschaltung verschiedener Wicklungsverhältnisse geändert werden kann. Diese Einrichtung wird bei den nachstehenden Beobachtungsreihen mit Primärübertragung und zwar je nach der Größe des Wicklungsverhältnisses als Primärübertragung 1, 2 oder 3 bezeichnet, während die lateinischen Ziffern II, III oder IV die Zahl der Elektronenröhren angeben. Der zwischen 1. und 2. Röhrensystem liegende Transformator *H.T.* stammt aus einem Röhrenlautverstärker mit einem Wicklungsverhältnis von 5000:50000. Die Enden seiner Sekundärwicklung liegen in der üblichen Weise am Gitter und negativem Ende des Glühdrahtes der Röhre R_1 des 2. Systems.

Die Schaltung des 2. Systems ist von kleinen Änderungen abgesehen so, wie sie von Bergmann beschrieben ist. Es seien noch die Änderungen angegeben: Um den durch die Röhre R_1 fließenden Anodenruhestrom konstant zu halten, liegt im Heizkreis (12 Volt) ein Schiebewiderstand W_4. Wird der Umschalter U umgelegt, so kann die im Amperemeter G gemessene Stromstärke dieses Ruhestromes durch Regulieren des Widerstandes W_4 immer auf gleicher Höhe gehalten werden. W_1, W_2, W_3 sind bei diesen Versuchen 3 Silitstäbe, von denen jeder einen Widerstand von 10000 Ω, eine Länge von 15 cm und einen Durchmesser von 1,8 cm hat. Auf dem mittleren Silitstab W_1 gleitet ein Schieber, der bei Beginn jeder Messung so lange verschoben wird, bis an den freien Enden von W_2 und W_3 keine Potentialdifferenz herrscht, das dort eingeschaltete Quadrantelektrometer *Qu* also keinen Ausschlag anzeigt. Dieses hat bei einem Skalen- und Fernrohrabstand von 1 m eine Empfindlichkeit von 7,8 Skalenteilen (cm) für eine Poten-

---

1) In der schematischen Skizze sind der Einfachheit halber nur 2 Röhren I und II gezeichnet.

tialdifferenz von 1 Volt. Das mit der Anode der Röhre R_2 verbundene Quadrantenpaar ist geerdet; an der Nadel liegen +50 V.

3. Untersuchung der verschiedenen Partialtöne.

Vor der Ausführung exakter Messungen wurden die verschiedenen Partialtöne der Pfeife auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht. Bei der vorliegenden Versuchsanordnung entstehen die verschiedenen Partialtöne dadurch, daß das Pfeifenrohr vermittels der Mikrometerschraube μ dem Mundstück genähert wird.

Da der Grundton bereits bei Anbringung des kleinsten Seitenloches nicht mehr zu erzeugen ist, mußte er von vornherein ausschalten. Bei Partialton 3[1]) machte sich das Auftreten höherer Obertöne störend bemerkbar, sobald das Suchloch in der Nähe eines Knotens war, eine Erscheinung, die vielleicht auf Resonanz im Suchrohr beruht. Auch Pt. 11 erwies sich als ungünstig, da er schwer zu erzeugen und außerdem sehr labil war.

Es bleiben also nur noch Pt. 5, 7 und 9. Eine Entscheidung über die Brauchbarkeit der verschiedenen Partialtöne konnte nunmehr nur noch mit Hilfe der elektrischen Aufnahmemethode herbeigeführt werden. Es zeigt sich nämlich, daß von den letzten 3 Partialtönen allein Pt. 5 und 7 mit der günstigsten Verstärkung, nämlich mit 2 Röhren, im 1. System aufgenommen werden kann.[2]) Aus diesem Grund richtet sich das Interesse hauptsächlich auf Pt. 5 und 7.

II. Die Versuchsergebnisse.

1. Vor Anbringung eines Seitenloches.

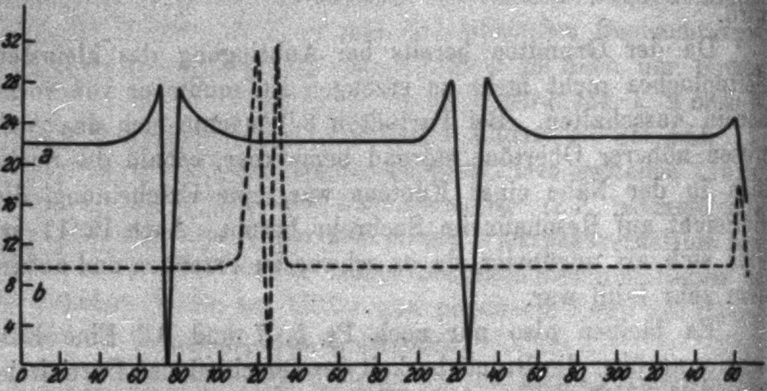
Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die oben beschriebene Methode sehr gut geeignet ist, Aufschluß über die Druckverhältnisse im Pfeifeninnern zu geben, insbesondere die Lage der Knoten und Bäuche genau festzulegen. Der Abstand zweier aufeinanderfolgender Knoten und Bäuche im Innern der Luftsäule wird dabei konstant gefunden; dieser konstante Abstand gilt auch noch für den außerhalb der Pfeife liegenden

---

[1]) Partialton wird in Zukunft in Pt. abgekürzt.

[2]) Über den Einfluß der Verstärkung vgl. S. 9.

Schwingungsbauch, dessen Lage man durch Verlängern der aufgenommenen Kurven über das offene Ende hinaus erhält. Legt man diesen konstanten Abstand $\frac{\lambda}{4}$ der Berechnung der korrigierten Pfeifenlänge zugrunde, so führt diese zu einer Endkorrektion von 0,8 cm.[1] Nun ist aber der Halbmesser der Pfeifenöffnung $r = 1{,}025$ cm, so daß man als Korrektion für das offene Ende einen Wert $\beta = 0{,}78 \cdot r$ findet, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert.[2] Zur Charakterisierung dieses Befundes mögen die Aufnahmen des Pt. 5 dienen, die in den Kurven *a* der Fig. 4, 5 und 6 wiedergegeben sind. Bei ihnen sind als Abszissen die Stellungen des Suchloches im Pfeifeninnern in mm angegeben; die Ordinaten entsprechen den zu der jeweiligen Stellung des Suchloches gehörigen Ausschlägen am Quadrantelektrometer in cm.



a Pt 5 mit 3 Röhren u. 3facher Primärübertrag im 1. System aufgenommen.
b Pt 3 mit 4 Röhren u. 2facher Primärübertrag im 1. System aufgenommen.

Fig 3.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß die Röhrenzahl und die Größe der Übertragung im 1. Verstärkersystem für die Form der Kurven nicht gleichgültig ist. Bei Verwendung von 2 Röhren erhält man immer Kurven von der oben ange-

---

1) Der Mittelwert aus allen aufgenommenen Kurven.

2) Vgl. W. Winkelmann, Handbuch, II. Bd., S. 421 und Lord Rayleigh. Scient. Papers I. S. 35.

gebenen Art. Die Ergebnisse der Messung mit 2 Röhren werden bestätigt durch Verwendung von einer Röhre; da jedoch hierbei die Intensität zu gering war, wurde auf eine praktische Verwertung verzichtet. Hingegen treten bei Verwendung von 3 und 4 Röhren eigentümliche Verzerrungen auf.[1]) Als Beispiel sind 2 solcher Aufnahmen in den Kurven *a* und *b* der Fig. 3 wiedergegeben. Der durch die Röhren bedingte Einfluß wurde für alle Partialtöne genau untersucht. Es ist anzunehmen, daß die Kurvenverzerrungen im Wesen der großen Verstärkung und nicht der Schwingungsart im Pfeifeninnern begründet liegen.[2]) Hinzu kommt noch, daß bei Verwendung von 3 und 4 Röhren die Nadel des Quadrantelektrometers stoßweise erregt wird.

Aus diesen Gründen sind alle Messungen mit 2 Röhren im 1. Verstärkersystem durchgeführt worden. Dies konnte aber nur bei den Partialtönen 5 und 7 erreicht werden. Pt. 9 war nur mit wenigstens 3 Röhren aufzunehmen, deshalb konnte er keine Berücksichtigung erfahren.

2. Seitenloch im Schwingungsbauch.

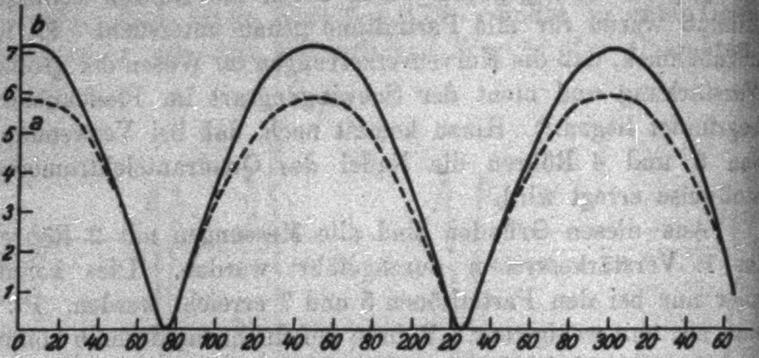
Die Versuchsergebnisse erfahren jetzt dadurch eine Änderung, daß an einer Stelle, wo sich im Pfeifeninnern ein Schwingungsbauch befindet, ein Loch von zunehmender Größe gebohrt wird. Eine wesentliche Beeinflussung der Vorgänge kann nicht festgestellt werden. Die Kurvenform und damit die Verteilung der Druckschwankungen im Innern, insbesondere die Lage der Schwingungsknoten und -bäuche, ist nämlich erhalten geblieben; wie Vergleichsmessungen mit dem Monochord ergeben, bleibt auch die Tonhöhe erhalten. Die Ausschläge des Quadrantelektrometers jedoch erfahren eine Vergrößerung, sobald der Lochdurchmesser eine bestimmte Größe überschreitet. Da aber die Größe der Ausschläge einen Schluß auf die dem

---

1) Derselbe Unterschied in der Kurvenform bei verschiedener Röhrenzahl tritt auch zutage, wenn der Transformator zwischen 1. und 2. System fehlt; die Ausschlagsgröße war natürlich bei diesen Messungen bedeutend kleiner, bei Pt. 5 mit II Röhren und zweifacher Primärübertragung im Verhältnis 1 : 9 verkleinert.

2) Über den Einfluß zu großer Verstärkung vgl. auch: L. Barkhausen, Elektronenröhren, S. 94 ff.

Suchloch mitgeteilten Impulse zuläßt, so zeigt die Intensität der Druckschwankungen im Pfeifeninnern eine Zunahme, sobald ein Loch von einer gewissen Größe — im vorliegenden Falle ungefähr für $R = 0{,}15$ cm — sich im Schwingungsbauch einer tönenden Luftsäule befindet. Die Verhältnisse werden durch Fig. 4 veranschaulicht, in der Kurve *a* den Schwingungsvorgang vor und Kurve *b* nach Anbringung eines Seitenloches erkennen läßt. Das Loch von 7 mm Durchmesser befindet sich 7,4 cm vom gedackten Ende entfernt; die Aufnahmen zeigen den Pt. 5, mit 2 Röhren und einfacher Primärübertragung aufgenommen.

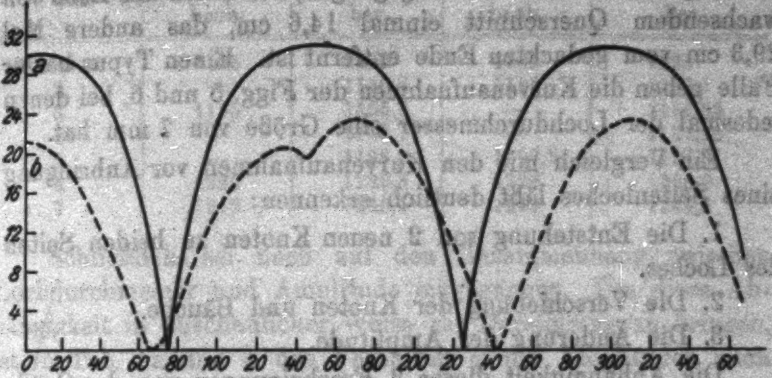


a Vor } Anbringung eines Seitenloches.
b Nach }

Fig. 4.

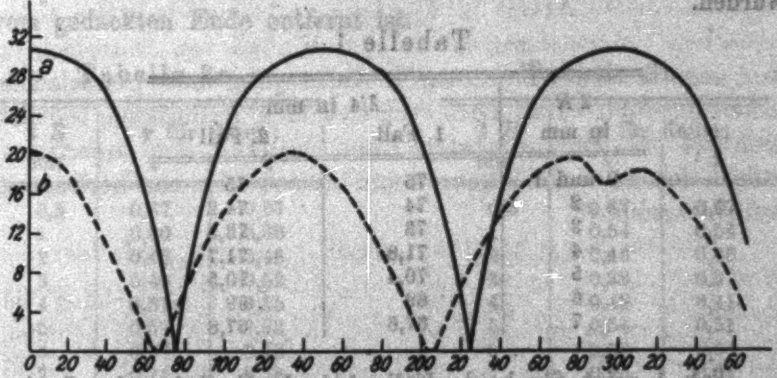
3. Seitenloch im Schwingungsknoten.

Verwickeltere Ergebnisse zeitigt die Untersuchung im Pfeifeninnern, wenn das Loch sich in einem Knoten befindet. An dieser Stelle suchen sich nämlich 2 neue Knoten auszubilden, die jedoch erst bei größerem Lochdurchmesser schärfer hervortreten. Gleichzeitig werden alle Knoten und Bäuche, von dem Seitenloch aus gesehen, nach beiden Pfeifenenden hin verschoben, und zwar nimmt die Größe der Verschiebung mit wachsendem Lochdurchmesser zu. Dadurch ist eine Verkleinerung der Wellenlänge bedingt, die durch die Zunahme der Frequenz bestätigt wird. Wesentlich verschieden ist das Verhalten der Amplitude. Solange nämlich der zunehmende Lochdurchmesser die Größe von etwa $^1/_7$ des Pfeifendurchmessers nicht überschreitet, wird die Amplitude im Vergleich zu derjenigen vor Anbringung eines Seitenloches immer kleiner. Nunmehr steigt die Amplitude wieder an, ohne jedoch die ursprüngliche Größe zu erreichen. Bestätigt wird dieser Befund durch die subjektive Beobachtung der Tonstärke. Hinzu kommt außerdem noch ein Größenunterschied der Amplitude in den



a Vor
b Nach } **Anbringung eines Seitenloches.**

Fig. 5.[1]



a Vor
b Nach } **Anbringung eines Seitenloches.**

Fig. 6.

---

[1] Alle folgenden Kurven sind mit 2 Röhren und zweifacher Primärübertragung aufgenommen.

beiden Schwingungsräumen, die sich von dem Loch aus nach dem gedackten und offenen Ende hin erstrecken.[1])

Zur Erläuterung dieses Sachverhaltes sei auf die Untersuchungen des Pt. 5 näher eingegangen, bei denen das Loch von wachsendem Querschnitt einmal 14,6 cm, das andere Mal 29,3 cm vom gedackten Ende entfernt ist. Einen Typus beider Fälle geben die Kurvenaufnahmen der Figg. 5 und 6, bei denen jedesmal der Lochdurchmesser eine Größe von 7 mm hat.

Ein Vergleich mit den Kurvenaufnahmen vor Anbringung eines Seitenloches läßt deutlich erkennen:

1. Die Entstehung von 2 neuen Knoten zu beiden Seiten des Loches.
2. Die Verschiebung der Knoten und Bäuche.
3. Die Änderung der Amplitude.

Die Abhängigkeit dieser 3 Erscheinungen von der Größe des Lochdurchmessers lassen die Tab. 1, 2 und 3 erkennen, in denen die eingetragenen Werte als Mittelwerte vieler, unter gleichen Bedingungen durchgeführter Messungen ermittelt wurden.

Tabelle 1.

$2R$ in mm	$\lambda/4$ in mm	
	1. Fall	2. Fall
0 und 1	75	75
2	74	74,2
3	73	73,8
4	71,8	71,7
5	70,4	70,5
6	69	69
7	67,6	67,8

Tab. 1 zeigt für beide Fälle $\lambda/4$ als Funktion des Lochdurchmessers $2R$. Um ein Maß für die Genauigkeit zu geben, mit der sich die Wellenlängen aus den Kurven ablesen lassen, werden die mit dem Monochord gemessenen mit den aus der Formel $n = \frac{v}{\lambda}$ berechneten Frequenzen verglichen. Tab. 2 gibt die Werte wieder für beide Fälle.

---

[1]) Diese Schwingungsräume werden im folgenden als Raum 1 bzw. Raum 2 bezeichnet.

Tabelle 2.

2 *R* in mm	Frequenzen			
	1. Fall		2. Fall	
	beob.	ber.	beob.	ber.
0 und 1	1125	1125	1125	1125
2	—	1140,2	1135	1137,1
3	1155	1155,8	—	1151,85
4	—	1175,1	—	1177,25
5	—	1198,8	1197,5	1197,3
6	1225	1222,3	1228	1222,3
7	1249	1248,1	1248	1244,5

Schließlich sei noch auf den Zusammenhang zwischen Lochdurchmesser und Amplitude eingegangen. Um diese Abhängigkeit in anschaulicher Weise zur Darstellung zu bringen, ist in Tab. 3 a und b das Verhältnis γ der Amplituden nach und vor Anbringung eines Seitenloches eingeführt. Tab. 3 a enthält dieses Verhältnis für Raum 1 und 2, wenn das Loch 14,6 cm vom gedackten Ende entfernt ist; Tab. 3 b gibt die entsprechenden Werte für den Fall, daß das Seitenloch 29,3 cm vom gedackten Ende entfernt ist.

Tabelle 3a.

2 *R* mm	γ für Raum: 1	2
0,5	0,67	0,67
1	0,60	0,60
2	0,48	0,48
3	0,49	0,52
4	0,51	0,55
5	0,57	0,62
6	0,67	0,73
7	0,71	0,79

Tabelle 3b.

2 *R* mm	γ für Raum: 1	2
0,5	0,67	0,67
1	0,54	0,54
2	0,46	0,46
3	0,39	0,37
4	0,43	0,41
5	0,54	0,51
6	0,68	0,64
7	0,75	0,67

4. Seitenloch an beliebiger Stelle.

Befindet sich das Seitenloch an beliebiger Stelle, so treten keine neuen Erscheinungen auf. Vielmehr ergeben sich in wenig ausgeprägter Form gleichzeitig die in den beiden letzten Abschnitten behandelten Erscheinungen.

Bestätigt wird diese Angabe durch die auf S. 214 wiedergegebene punktierte Kurve der Fig. 10, die den Schwingungsvorgang für Pt. 7 angibt; das Seitenloch von 7 mm Durchmesser befindet sich 7,4 cm vom gedackten Ende entfernt, etwa in der Mitte zwischen einem Schwingungsbauch und -knoten. Tab. 4 bringt für diese Aufnahmen das Ausschlagsverhältnis γ in seiner Abhängigkeit von der Lochgröße.

Tabelle 4.

$2R$ mm	γ für Raum 1	γ für Raum 2
1	0,93	0,93
2	0,77	0,92
3	0,80	0,91
4	0,82	0,91
5	0,80	0,97
6	0,79	1,02
7	0,80	1,28

Theoretischer Teil.

1. Bestimmung der Tonhöhe.

Es soll nunmehr versucht werden, die Ergebnisse dieser experimentellen Arbeit in Einklang zu bringen mit den theoretischen Untersuchungen, die den Einfluß von Seitenlöchern auf den Schwingungsvorgang in einer gedackten zylindrischen Pfeife feststellen. Hierbei wird sich eine Bestätigung der Ergebnisse der oben genannten Steinhausenschen Arbeit ergeben, die sich an die grundlegenden Arbeiten von Lord Rayleigh anschließt.

Wie bei Steinhausen[1]), handelt es sich auch hier um eine Luftschwingung in einem zylindrischen Rohre mit einem Seitenloch; an dem einen Ende bildet sich ein Schwingungsknoten, am andern ein Schwingungsbauch aus. Führt man für die Schwingungsräume zu beiden Seiten des Loches verschiedene Geschwindigkeitspotentiale ein, und stellt man außer den Grenzbedingungen noch die Gleichung für die Strömung durch das Seitenloch auf, so gelangt man für die Wellenlänge oder Tonhöhe zu der Gleichung:

(1) $$\frac{c}{Q} = k(\operatorname{tg} k l_1 - \operatorname{ctg} k l_2)$$ [2]).

---

1) W. Steinhausen, a. a. O., S. 28 ff.

2) W. Steinhausen, a. a. O. S. 36, Gl. 1.

Hierin bedeuten:

$$c = \frac{\pi R^2}{d + \frac{1}{2}\pi R} \, . \qquad (1)$$

Die von **Rayleigh** eingeführte „Durchlässigkeit des Loches“ (R = Lochhalbmesser, d = Wandstärke der Pfeife).

Q: Querschnitt der Pfeife.

$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi n}{v}$: Kreisfrequenz.

l_1: Entfernung der Lochmitte vom gedackten Ende.

l_2: Entfernung der Lochmitte vom offenen Ende mit Einschluß der Korrektion.

Aus Gleichung (1) läßt sich, da für eine bestimmte Lochstelle c, Q, l_1 und l_2 konstant sind, die Tonhöhe sofort berechnen. Diese Berechnung wurde vermittels graphischer Methode für verschiedene Lochdurchmesser durchgeführt, wenn die Lochstelle 14,6 cm vom gedackten Ende entfernt ist; zugrunde gelegt war Pt. 5.

Fig. 7 gibt die nach Gleichung 1 berechneten und die aus Tab. 1 entnommenen beobachteten Tonhöhen wieder. Aus der Figur ersieht man, daß der **Rayleigh-Steinhausen**sche Ansatz den Einfluß des Seitenloches auf den Schwingungsvorgang im Rohre der Größenordnung nach richtig und für eine mittlere Lochweite von 5 bis 6 mm sogar ganz genau wiedergibt. Die Abweichungen steigen bei 2 mm Lochweite bis zu 19,

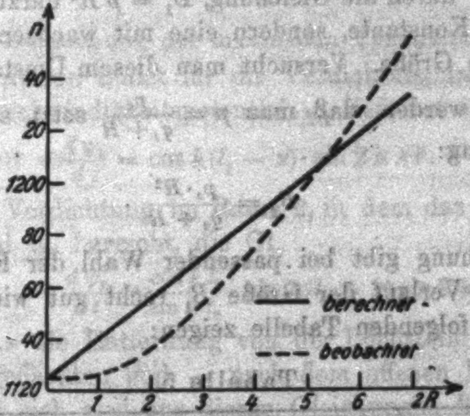


Fig. 7.

bei 7 mm Lochweite bis zu 22 Schwingungen für eine mittle Tonhöhe von 1200 Schwingungen, betragen also im Maximu rund 2 Prozent. Obwohl die Abweichungen geringfügig sind liegen sie ohne Frage jenseits der Fehlergrenze und zeige vor allen Dingen einen durchaus systematischen Gang. Da spricht dafür, daß der Rayleighsche Ansatz doch nicht vollkommen der physikalischen Wirklichkeit entspricht.

Berechnet man einerseits die Werte von:

$$\frac{c}{Q} = A$$

nach der Rayleighschen Formel I für die verschiedenen Lochweiten, andererseits den Ausdruck:

$$k(\operatorname{tg} k l_1 - \operatorname{ctg} k l_2) = B_1$$

für die bei den verschiedenen Lochweiten beobachteten Wellen längen, und stellt die Abhängigkeit beider Größen vom Loch halbmesser R graphisch dar, so erhält man für A infolge de geringen Wertes der Wandstärke d eine fast gerade verlaufend für B_1 hingegen eine angenähert parabolische Kurve. De Versuch, B_1 durch die Gleichung, $B_1 = p\,R^2$ darzustellen ergib für p keine Konstante, sondern eine mit wachsendem R etwa abnehmende Größe. Versucht man diesem Umstande dadurc gerecht zu werden, daß man $p = \frac{p_0}{q_0 + R}$ setzt, so erhält ma die Gleichung:

$$B_2 = \frac{p_0 \cdot R^2}{q_0 + R}\,.$$

Diese Gleichung gibt bei passender Wahl der Konstanten p_0 und q_0 den Verlauf der Größe B_1 recht gut wieder, wie di Zahlen der folgenden Tabelle zeigen:

Tabelle 5.

2 R in mm	1	2	3	4	5	6	7
$A = \frac{c}{Q}$	0,016	0,041	0,069	0,098	0,127	0,157	0,18
$B_1 = k(\operatorname{tg} k l_1 - \operatorname{ctg} k l_2)$	0,000	0,023	0,047	0,079	0,120	0,166	0,22
$B_2 = \frac{2{,}677 \cdot R^2}{1{,}13 + R}$	0,006	0,022	0,047	0,080	0,121	0,168	0,22

Die Formel für B_2 hat die gleiche Form wie die Rayleighsche Formel für c/Q, nur sind die Konstanten ganz andere. In der Rayleighschen Formel hat $p = \frac{2}{Q}$ den Wert 0,6059 statt $p_0 = 2,677$ und $q = \frac{2d}{\pi}$ den Wert 0,0477 statt $q_0 = 1,13$. Zur Erklärung dieses großen Unterschiedes muß man sich daran erinnern, daß der Rayleighsche Ansatz auf Voraussetzungen beruht, die sicherlich in dem vorliegenden Falle nicht durchweg erfüllt sind. Daß das Vorhandensein des Suchrohres in der Mitte der Röhre die Abweichungen bedingen sollte, erscheint wohl nicht sonderlich wahrscheinlich in Anbetracht des Umstandes, daß die Rayleighsche Formel für eine mittlere Lochweite den richtigen Wert ergibt. Die ausgesprochene Gesetzmäßigkeit des Verlaufes drängt vielmehr zu einer Umgestaltung der Rayleighschen Gedankengänge, die ich vorläufig nicht zu geben vermag. Daß aber im übrigen der Steinhausensche Ansatz die Vorgänge in dem Rohre in sehr befriedigender Weise beschreibt, geht aus den weiteren Betrachtungen über die Verteilung der Schwingungsamplitude in dem Rohre deutlich hervor.

2. Bestimmung der maximalen Verdichtung.

Steinhausen findet für die Verdichtung im Raum 1, in dem das Geschwindigkeitspotential ψ_1 definiert ist, die Gl.

$$\frac{d\psi_1}{dt} = \cos k(l_1 - x) \cdot \sin 2\pi n t. \tag{2}$$

und für die Verdichtung im Raum 2, in dem das Geschwindigkeitspotential ψ_2 herrscht, die Gl.

$$\frac{d\psi_2}{dt} = \frac{\cos k l_1}{\sin k l_2} \cdot \sin k(l_2 + x) \sin 2\pi n t.^{1)} \tag{3}$$

Hierbei ist x die Entfernung von der Lochstelle und zwar + nach dem gedackten und − nach dem offenen Ende.

Es läßt sich also aus diesen Gleichungen für jede Stelle im Pfeifeninnern die maximale Verdichtung berechnen, wobei $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ durch die Beobachtung gegeben ist. Als Einheit der Verdichtung wählt man willkürlich die für jeden Partialton, jede Lochstelle und jeden Lochdurchmesser jeweils auftretende maximale Verdichtung am gedackten Ende.

---

1) W. Steinhausen, a. a. O., S. 87 u. 88.

Diese Berechnung wurde an den schon im experimentellen Teil erwähnten Aufnahmen durchgeführt.

Zunächst werde auf Pt 5 — der Lochdurchmesser ist 7 mm — eingegangen, wenn die Lochstelle 14,6 cm vom gedackten Ende entfernt ist. Die Tab. 6a und 6b bringen die berechneten und beobachteten Werte der maximalen Verdichtung für Raum 1 und 2. Die befriedigende Übereinstimmung zwischen Versuch und Berechnung läßt auch Fig. 8 erkennen, in der die ausgezogene Kurve berechnet ist, während die Punkte beobachtet sind.

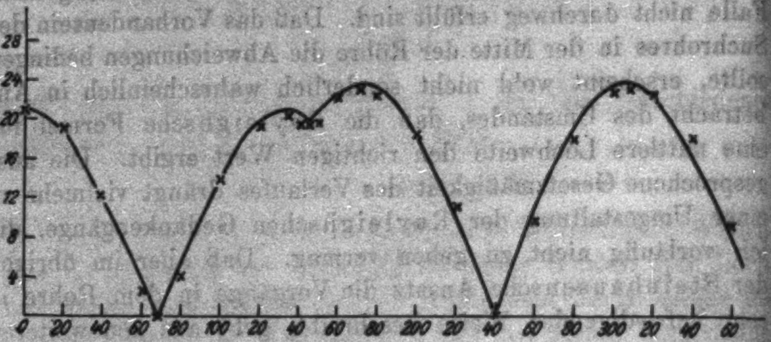


Fig. 8.

Tabelle 6.

a) für Raum 1

Entfernung v. ged. Ende in mm	Maximale Verdicht.	
	ber.	beob.
0	21	21
20	18,6	19,4
40	12,6	12,6
60	3,8	2,4
67,8	0	0
80	5,4	4,0
100	14,0	14,0
120	19,6	19,0
135,6	21	20,4
146	19,8	19,7

b) für Raum 2

Entfernung v. ged. Ende in mm	Maximale Verdicht.	
	ber.	beob.
160	22,8	22,6
171,6	23,6	23,1
180	23,2	22,6
200	18,4	18,6
220	10,8	11
239,8	0	0
260	10,8	9,6
280	19,2	18,0
300	23,4	22,6
309	23,5	23,0
320	22,2	22,4
340	16,0	17,8
360	8,4	9,0

In entsprechender Weise geben die Tab. 7a, 7b und die Fig. 9 die Verhältnisse für Pt. 5 wieder, wenn die Entfernung der Lochstelle vom gedackten Ende 29,3 cm beträgt, und der Lochdurchmesser 7 mm ist.

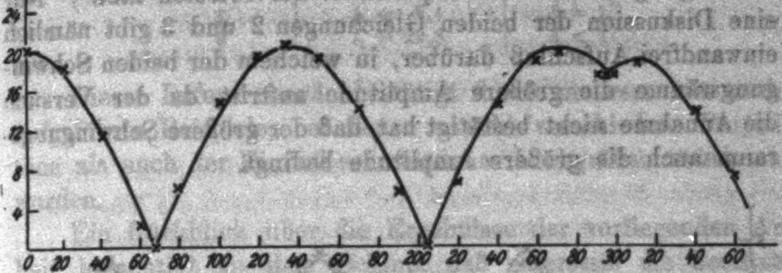


Fig. 9.

Tabelle 7.

a) für Raum 1

Entfernung v. ged. Ende in mm	Maximale Verdicht.	
	ber.	beob.
0	20	20
20	17,9	18,2
40	12	9,4
60	3,7	2,4
67,8	0	0
80	5,4	6,0
100	13,3	14,5
120	18,6	19,2
135,8	20	20,2
150	18,9	19,0
170	13,8	14,1
190	6,6	5,8
203,4	0	0
220	7,5	6,6
240	14,7	14,4
260	19,3	18,7
271,2	20	19,6
294	17,6	17,2

b) für Raum 2

Entfernung v. ged. Ende in mm	Maximale Verdicht.	
	ber.	beob.
310	18,7	18,4
340	13,1	13,6
360	6,4	7,1

Die gleichen Untersuchungen für Pt. 7 — die Lochstelle ist 7,4 cm vom gedachten Ende entfernt, der Lochdurchmesser 7 mm — enthält die Fig. 10. Eine größere Abweichung ist hier nur in der Nähe des Loches zu beobachten.

Die Brauchbarkeit des Steinhausenschen Ansatzes, die soeben durch die Berechnung der maximalen Amplitude erwiesen ist, wird noch erhöht durch eine Betrachtung des Maximums der Amplitude, dessen Verschiedenheit in den beiden Schwingungsräumen das Experiment hervortreten läßt.[1]) Nur eine Diskussion der beiden Gleichungen 2 und 3 gibt nämlich einwandfrei Aufschluß darüber, in welchem der beiden Schwingungsräume die größere Amplitude auftritt, da der Versuch die Annahme nicht bestätigt hat, daß der größere Schwingungsraum auch die größere Amplitude bedingt.

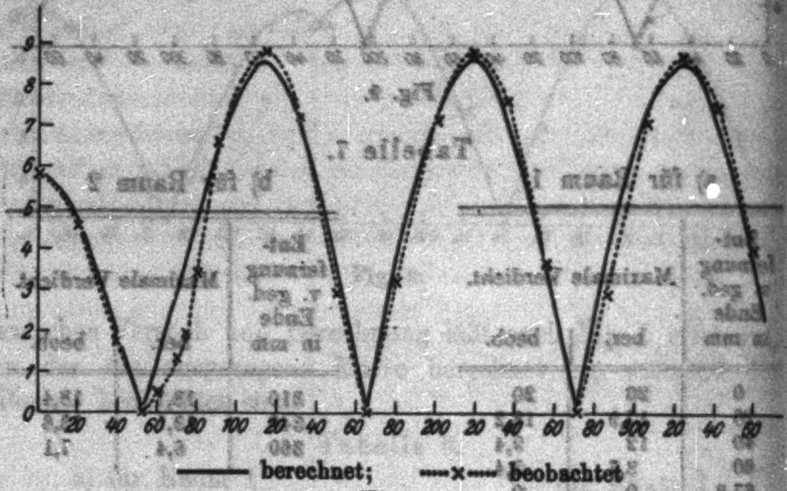


Fig. 10.

Wesentlich für die Größe der zu berechnenden Amplitude ist nämlich der Faktor $A = \frac{\cos k l_1}{\sin k l_2}$ aus Gl. 3. Für $A \gtreqless 1$ ist die Amplitude im Lochraum 2 bez. größer, gleich oder kleiner als die Amplitude im Raum 1. Die Bedingungen $A \gtreqless 1$ sind aber der Reihe nach erfüllt, wenn $k l_1 = \frac{2 \pi l_1}{\lambda}$ bez. näher, gerade so weit oder weiter von einem geraden Vielfachen von $\pi/2$ entfernt ist, als $k l_2 = \frac{2 \pi l_2}{\lambda}$ von einem ungeraden Vielfachen von $\pi/2$. Diese 3 Fälle sind verwirklicht in den Untersuchungen des Pt. 5; Tab. 7 läßt die 3 Fälle überblicken.

---

[1]) Siehe S. 205 f.

Tabelle 8.

Kurven der Fig.	Entfernung der Lochstelle in cm	Größe von $\varLambda$
8	$l_1 = 14{,}6$	$\varLambda > 1$
4	$l_3 = 7{,}4$	$\varLambda = 1$
9	$l_2 = 29{,}3$	$\varLambda < 1$

Dieser Befund wurde bestätigt durch mehrere hier nicht aufgeführte Beispiele, bei denen sowohl verschiedene Partialtöne als auch der Einfluß verschiedener Lochgrößen untersucht wurden.

Ein Rückblick über die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit berechtigt zu dem Schluß, daß einerseits die benutzte elektrische Methode geeignet ist, über die Wellenlänge und die Dichtigkeitsverteilung im Innern einer zylindrischen Pfeife mit einem Seitenloch Aufschluß zu geben. Andererseits hat das mit Hilfe dieser Methode gefundene Beobachtungsmaterial die Berechtigung der Steinhausenschen Ansätze ergeben, so daß man in der Lage ist, mit hinreichender Genauigkeit die Tonhöhe und die Dichtigkeitsverteilung für beliebige Lochstelle und Lochgröße im voraus zu berechnen.

Gießen, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 23. April 1925.)

6. *Über die Kompressibilität einiger organischer Flüssigkeiten;*

von Joseph Hebeisen.

Röntgen[1]) hat die wahre Kompressibilität des Wassers mit großer Sorgfalt bestimmt und hat dadurch die Möglichkeit geschaffen, die Kompressibilität anderer Flüssigkeiten in verhältnismäßig einfacher Weise durch Vergleich mit der des Wassers zu bestimmen. Dieser Weg empfiehlt sich besonders um deswillen, weil, wenn spätere Messungen wirklich mal eine Korrektion an dem Werte Röntgens für Wasser nötig machen sollten, die relativen Messungen immer ihren Wert behalten, da die entsprechenden Korrekturen für die untersuchten Flüssigkeiten sich ohne weiteres ausrechnen lassen.

Röntgen[2]) selbst hat zuerst derartige relative Messungen für eine Anzahl von Flüssigkeiten ausgeführt. Sodann hat **K. Schmidt**[3]) im hiesigen physikalischen Institute auf diese Weise für einige organische Flüssigkeiten die Kompressibilität bestimmt und ich habe diese Versuche auf weitere 8 Flüssigkeiten ausgedehnt. Für die Auswahl der Flüssigkeiten war maßgebend, daß für eben dieselben im hiesigen Institute schon die Abhängigkeit des Brechungsexponenten[4]) und der Dielektrizitätskonstante vom Druck[5]) und der Temperatur[6]), die Kerrkonstante der elektrischen Doppelbrechung[7]) und die adiabatische Kompressibilität[1]) bestimmt wurden. Die Flüssigkeiten waren von C. A. F. **Kahlbaum** als chemisch rein bezogen, und für die Dichten bei 18,00° C wurden die folgenden Werte gefunden:

---

[1]) W. C. **Röntgen** u. J. **Schneider**, Wied. Ann. **33**. S. 644. 1888.

[2]) W. C. **Röntgen**, Wied. Ann. **44**. S. 1. 1891.

[3]) K. **Schmidt**, Ann. d. Phys. **76**. S. 571. 1925.

[4]) F. **Himstedt** u. J. **Wertheimer**, Ann. d. Phys. **67**. S. 395. 1922. **Jrmgard Eisele**, Ann. d. Phys. **76**. S. 396. 1925.

[5]) F. **Waibel**, Ann. d. Phys. **72**. S. 161. 1923. **Grenacher**, Diss. Freiburg i. Br. 1924.

[6]) E. H. L. **Meyer**, Ann. d. Phys. **75**. S. 801. 1924.

[7]) N. **Lyon**, Ann. d. Phys. **46**. S. 753. 1915. F. **Wolfram** und N. **Lyon**, Ann. d. Phys. **63**. S. 739. 1920. G. **Becker**, Diss. Freiburg i. Br. 1924.

Paraldehyd	0,9988
Anisol	0,9956
Benzylalkohol	1,0486
Äthylbenzol	0,8721
m. Kresol	1,0359
Anilin	1,0236
Aceton	0,7961
Nitromethan	1,1398

§ 1. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei Röntgen. Hr. **Schmidt**[2]) hat dieselbe genauer beschrieben, so daß ich mich unter Hinweis auf jene Arbeit darauf beschränken kann, auf einzelne Abänderungen hinzuweisen.

Die Piezometergefäße waren, wie bei den **Röntgen**schen Versuchen, des besseren Temperaturausgleichs wegen nicht in Wasser, sondern in Quecksilber eingetaucht. Der Glaszylinder, in welchem mittels einer hydraulischen Presse die erforderlichen Drucke erzeugt wurden, stand in einem Wasserbade von etwa 120 Liter Inhalt, in welchem sich eine elektrische Heizung und ein mit einem kleinen Motor angetriebener Rührer befand. Hiermit war es möglich, die gewünschte Temperatur mehrere Stunden konstant zu erhalten. Die Konstanz der Temperatur wurde mit einem in $^{1}/_{30}{}^{0}$ geteilten Thermometer stetig kontrolliert.

Die Temperaturen im Kompressionszylinder selbst wurden mittels eines eigens dazu konstruierten Quecksilber-Thermometers gemessen, bei dem die hundertstel Grade abzulesen waren und die tausendstel noch gut geschätzt werden konnten. Dieses Thermometer erstreckte sich von + 17° C bis + 19° C. Seine Quecksilberbirne war mit einer Metallhülse umgeben, die ebenfalls zur besseren Wärmeleitung mit Quecksilber gefüllt war. Die Kapillare des Thermometers umgab eine dicke Glashülle, die mit der Metallhülse verkittet war, so daß das Thermometer durch die Kompressionen nicht beeinflußt werden konnte. Seine Befestigung geschah ebenfalls an dem Drahtgestelle, das die Piezometer mittels eines Trägers aufnahm.

---

[1] W. **Busse**, Ann. d. Phys. 75. S. 657. 1924.

[1] K. **Schmidt**, Ann. d. Phys. 76. S. 571. 1925.

Zur Auschaltung von Luftbläschen im Piezometer erwärmte ich die Flüssigkeiten leicht und kühlte sie darauf in einem Wasserbade ab. Hierbei schieden sich die Luftbläschen an der Glaswand aus und konnten durch Klopfen entfernt werden. Darauf wurde die Piezometerkapillare aufgesetzt. Um nun die Niveaustände in den Kapillaren an die geeigneten Stellen zu bringen, wurde durch Erwärmen mit der Hand zunächst die Flüssigkeit bis an den oberen Kapillarrand getrieben und dann entweder Flüssigkeit nachgesaugt, was durch Abkühlen der Piezometerbirne mit Äther geschah, oder mit Fließpapier abgesaugt. Als Dichtungsmittel für den Glasschliff zur Verbindung von Kapillare und Piezometerbirne genügte für Wasser eine sehr dünne Schicht Hahnfett, für die organischen Flüssigkeiten wurde meistens eine mit Schwefelkohlenstoff verdünnte Gummilösung angewandt, für einige Flüssigkeiten Hausenblase, da die Gummilösung von denselben angegriffen wurde, und nur diese sich als brauchbar erwies. Jeweils vor dem Einbringen der Piezometer in den Kompressionszylinder und nach den Kompressionsversuchen wurden die Niveaustände längere Zeit in einem Wasserbade beobachtet, das auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden konnte. Dies bezweckte die Kontrolle der richtigen Ablesung im Zylinder, wie auch der Dichtigkeit der Piezometer während der Kompressionsversuche.

Die Kompressionsversuche führte ich wie Röntgen aus. Nach Ausgleichung der Temperatur im Zylinder, die an der Einstellung der Niveaustände auf einen bestimmten Teilstrich beobachtet werden konnte, wurde nach vorherigem Ablesen der Niveaustände langsam auf 8 Atmosphären Überdruck komprimiert. 15 Minuten später wurden die Niveaustände wiederum abgelesen und dann der Druck wieder sorgfältig aufgehoben. Eine dritte Ablesung erfolgte wieder 15 Minuten später. Eine Reihe solcher Kompressionen setzte sich zu einem Meßresultate zusammen.

§ 2. Das Piezometer, das dauernd zur Aufnahme des Wassers diente, bezeichne ich mit 1, das andere für die zu untersuchenden Flüssigkeiten mit 2. Die Volumina v, Querschnitte q und Kapillarsenkungen h sollen durch die entsprechenden Indizes gekennzeichnet sein. Die absolute, scheinbare Kompressibilität des Wassers sei

$$\varkappa_1' = \frac{1}{v_1} \cdot \frac{d\,v_1}{d\,p}$$

und für die zu untersuchende Flüssigkeit

$$\varkappa_2' = \frac{1}{v_2} \cdot \frac{d\,v_2}{d\,p}.$$

Bildet man das Verhältnis $\frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'}$, so erhält man

$$(1) \qquad \frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'} = \frac{d\,v_2}{d\,v_1} \cdot \frac{v_1}{v_2}.$$

Bezeichne ich die durch denselben Druck p erzeugten, korrigierten Niveauverschiebungen in den Kapillaren mit h_1 und h_2 und habe ich in den beiden Piezometern Wasser, was durch die Nebenindizes angedeutet sein soll, so müssen unter Voraussetzung einer gleichen Kompressibilität der beiden Piezometer die Gleichungen bestehen:

$$\varkappa_1' \cdot p \cdot v_1 = h_1 \cdot q_1 \quad \text{und} \quad \varkappa_1' \cdot p \cdot v_2 = h_2 \cdot q_2,$$

woraus folgt:

$$\frac{h_1\,W}{h_2\,W} = \frac{v_1 \cdot q_2}{v_2 \cdot q_1}.$$

Dieser Wert enspricht dem obigen v_1/v_2 in Gleichung (1). Setze ich für die Volumenänderungen ebenfalls die Niveauverschiebungen ein, so ergibt sich für

$$\frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'} = \frac{h_2\,Fl}{h_1\,W} \cdot \frac{h_1\,W}{h_2\,W},$$

die experimentell bestimmt werden können. Der Quotient $\frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'} = \sigma$ stellt die relative, scheinbare Kompressibilität der Flüssigkeit dar. Bezeichnet man mit $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die wirklichen Kompressibilitäten, so ist die absolute, scheinbare Kompressibilität des Wassers durch $\varkappa_1' = \varkappa_1 - \varkappa_0$ definiert, wobei $\varkappa_0$ die wirkliche Kompressibilität des Glases bedeutet. Und hiernach ist der Quotient

$$\sigma = \frac{\varkappa_2 - \varkappa_0}{\varkappa_1 - \varkappa_0}.$$

Die wirkliche Kompressibilität $\varkappa_2$ der zu untersuchenden Flüssigkeit ist dann

$$\varkappa_2 = (\varkappa_1 - \varkappa_0)\sigma + \varkappa_0.$$

§ 3. Um die Ungleichheit der Kapillaren zu berücksichtigen, wurden dieselben nach der Methode von **Thiesen** für die ganzen Zentimeter kalibriert in einer Länge von 17 cm und für die Millimeter berechnet. Die Kaliberkorrektion mußte dann an jeder Niveauablesung angebracht werden.

Da infolge eines nicht zu vermeidenden kleinen Temperaturganges sich selten ergab, daß die Niveaustände bei Atmosphärendruck zu Anfang und zu Ende eines Kompressionsversuches dieselben waren, besonders bei diesen organischen Flüssigkeiten, die alle einen bedeutend höheren Ausdehnungskoeffizienten wie Wasser besaßen, so wurde bei der Berechnung folgendermaßen verfahren: a_1, a_2, a_3 sollen drei aufeinanderfolgende Ablesungen sein, a_1 und a_3 bei Atmosphärendruck, a_2 bei höherem Drucke; a_1 soll 15 Minuten vor, a_2 und a_3 15 Minuten nach a_2 abgelesen werden; es wurde dann aus a_1 und a_3 das arithmetische Mittel genommen und dieses Mittel als der Niveaustand angesehen, der zur Zeit der Ablesung a_2 vorhanden gewesen wäre, wenn in der Zwischenzeit nicht komprimiert worden wäre. Entsprachen die Niveaustände in Abhängigkeit der Zeit einer Geraden, so war dieses Verfahren geeignet. War dies nicht der Fall, d. h. entsprachen die Niveaustände einer Gleichung höherer Ordnung, so konnte mittels der graphischen Methode der Fehler des arithmetischen Mittels leicht festgestellt werden. Auch konnten nach der graphischen Methode die Ablesefehler korrigiert werden. Die Berücksichtigung dieser Ablesefehler war hier notwendig, da dieselben das Resultat bedeutend mehr beeinflußten als bei **Röntgen**. War doch bei letzterem die Niveausenkung beim Überdruck von 8 Atmosphären von ungefähr fünfmal größerem Betrage wie hier. Auf die Ablesungen bei Atmosphärendruck konnte sich natürlich nur diese Fehlerberücksichtigung beziehen. Diese graphischen Darstellungen der Niveaustände, die bei allen Flüssigkeiten durchgeführt wurden, sowohl des Wassers wie der organischen Flüssigkeiten, zeigten eine Fehlerausschaltung, die **K. Schmidt** besonders in seiner Arbeit berücksichtigen mußte. Temperatursprünge, die ja nicht zu vermeiden sind, stellten sich bei ihm im Kompressionsthermometer, im Wasser und in der organischen Flüssigkeit zu verschiedenen Zeiten ein, die ein Intervall bei seinem Beispiele von

$1\,^1/_2$ Stunden umfaßten, und er mußte deshalb die ganzen dazwischenliegenden Kompressionsversuche für das Resultat ausschalten. Hier traten diese Sprünge nahezu gleichzeitig auf, was der großen Wärmeleitfähigkeit des Quecksilbers zuzuschreiben ist.

Eine der wichtigsten Fehlerquellen dürfte die infolge der Kompression erfolgende Erwärmung sein. Zu ihrer Berücksichtigung wurde die nach 15 Minuten nach erfolgter Kompression herrschende Temperaturdifferenz mit dem erwähnten, empfindlichen Thermometer bestimmt und zu 0,0040° gefunden. Diese Korrektion hatte eine Volumenzunahme in Längeneinheiten der Kapillare ausgedrückt von

$$\alpha = \frac{v}{q}\left(\frac{1+\alpha t}{1+3\beta t} - 1\right)$$

zur Folge, wobei v und q Volumen und Kapillarquerschnitt des entsprechenden Piezometers sind, α der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit und 3β der kubische des Piezometerglases, t bedeutet die erwähnte Temperaturdifferenz. Der Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeiten wurde aus zwei Dichtebestimmungen berechnet, die bei verschiedenen Temperaturen mit dem Pyknometer ausgeführt wurden. Aus der obigen Gleichung ließ sich auch 3β bestimmen, wenn die Volumenzunahme bei einer bestimmten Temperaturdifferenz bekannt war. Dieser Wert ergab sich für beide Piezometer zu 0,000030. Diese Korrektion war also jeweils zu den Niveausenkungen in den Piezometern zu addieren, um den Fehler der Kompressionswärme zu eliminieren.

Ein dritter Fehler entstand dadurch, daß bei dem durch den Überdruck erzeugten Sinken der Niveaus eine Flüssigkeitsschicht an der Wand der Kapillaren hängen blieb. Dadurch erschienen die Niveausenkungen um diesen Betrag zu groß. Die Ermittlung der erforderlichen Korrektion geschah mit dem von K. Schmidt a. a. O. beschriebenen Apparate und ergab die folgenden Werte:

Paraldehyd	0,0063/cm
Anisol	0,0055 „
Benzylalkohol	0,0105 „
Äthylbenzol	0,0033 „
m-Kresol	0,0033 „
Anilin	0,0077 „
Aceton	0,0017 „
Nitromethan	0,0032 „

§ 4. Der Kapillarquerschnitt betrug für Piezometer 1: $q_1 = 0{,}009269$ cm³ und für Piezometer 2: $q_2 = 0{,}009564$ cm³. Mittels Wägung wurden die Volumina der Piezometer gefunden. Aus diesen beiden Größen der beiden Piezometer konnte der Quotient (§ 2)

$$\frac{h_1 W}{h_2 W} = \frac{v_1 \cdot q_2}{v_2 \cdot q_1}$$

durch Rechnung erhalten werden, oder auch direkt durch experimentelle Messung. Sein Wert betrug 1,0392 ± 0,0005 und der unterlag nach den jeweiligen Niveauständen kleinen Änderungen.

Aus den Niveausenkungen in den Piezometern wurde der Quotient

$$\frac{h_2 Fl}{h_1 W} = \frac{\text{Niveausenkung in Piezometer 2 mit Flüssigkeit}}{\text{Niveausenkung in Piezometer 1 mit Wasser}}$$

gebildet. An den Niveauablesungen waren immer die Kaliberkorrektionen anzubringen. Die Korrektion wegen der Adhäsion mußte von der durch den Überdruck erzeugten Senkung subtrahiert werden. Zu addieren war die Korrektion wegen der Kompressionswärme.

Das Produkt der zwei Quotienten

$$\frac{h_1 W}{h_2 W} \cdot \frac{h_2 Fl}{h_1 W} = \frac{\varkappa_2'}{\varkappa_1'}$$

ergab die relative, scheinbare Kompressibilität der Flüssigkeit, die von den untersuchten Flüssigkeiten in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Aus den Werten der wirklichen Kompressibilität des Wassers und des Glases, die Röntgen bestimmte, läßt sich die wirkliche Kompressibilität dieser Flüssigkeiten berechnen. Röntgen bestimmte die Kompressibilität des Wassers für die Temperaturen von 0°, 9° und 17,95° C.

Nimmt man quadratische Abhängigkeit der Kompressibilität von der Temperatur an, so genügt die Kompressibilität für eine bestimmte Temperatur der Gleichung

$$\varkappa \cdot 10^6 = a + b \cdot t + c \cdot t^2 .$$

Hiernach läßt sich die Kompressibilität des Wassers für jede Temperatur zwischen 0° und 18° berechnen. Der Wert für 25° konnte daraus auch berechnet werden, wie die Vergleiche

Flüssigkeiten	$\frac{h_2\,Fl}{h_1\,W}$	Temp. t^0	Anzahl der Kompressionen	Relative scheinbare Kompressibilität
Paraldehyd	1,7047	12,13	14	1,7705
	1,8776	17,91	9	1,9515
Anisol	1,2417	11,87	13	1,2916
	1,3193	17,95	13	1,3718
Benzylalkohol	0,95897	17,85	13	1,0041
	1,00210	25,02	13	1,0414
Äthylbenzol	1,7484	17,89	8	1,8180
	1,8489	25,28	11	1,9225
m-Kresol	1,0413	17,78	11	1,0828
	1,0844	25,29	9	1,1273
Anilin	0,92930	17,95	8	0,96565
	0,95862	24,74	12	0,99630
Aceton	2,5991	18,32	12	2,7015
	2,7226	25,37	8	2,8286
Nitromethan	1,4706	18,36	8	1,5284
	1,5374	24,85	17	1,5980

mit den Bestimmungen von **Amagat** und **Pagliani** ergaben. Die Kurve der Kompressibilität von **Pagliani** geht nahezu der **Röntgen**schen parallel und ist noch für bedeutend höhere Temperaturen ermittelt. Die Konstanten der obigen Gleichung besitzen die Werte:

	a	b	c
Röntgen	512	− 4,11136	0,07424
Pagliani	521	− 3,50008	0,02999
Amagat	525	− 3,29700	0,07980

Somit war also das Extrapolieren für den Kompressibilitätswert für 25° C erlaubt. Es soll noch auf die Tatsache hingewiesen werden, daß **Grassi** denselben Wert für die Kompressibilität des Wassers bei 25° C fand, wie er sich aus **Röntgens** Versuchen durch Extrapolation ergab.

Die wirkliche Kompressibilität ist eine Funktion dreier Größen: $\varkappa_2 = (\varkappa_1 - \varkappa_0)\,\sigma + \varkappa_0$, wobei

$$\sigma = \frac{h_2\,Fl}{h_1\,W} \cdot \frac{h_1\,W}{h_2\,W}$$

ist, deren Faktoren ich mit φ und ψ bezeichnen will. Sind ferner ξ, ε, μ die mittleren Fehler von $\varkappa_2$, φ und ψ, so stellt sich der Fehler der wirklichen Kompressibilität dar als:

$$\xi^2 = \varepsilon^2(\varkappa_1 - \varkappa_0)^2 \cdot \psi^2 + \mu^2(\varkappa_1 - \varkappa_0)^2 \cdot \varphi^2$$
$$= (\varepsilon^2 \cdot \psi^2 + \mu^2 \cdot \varphi^2)(\varkappa_1 - \varkappa_0)^2 .$$

Hier wurden die Röntgenschen Bestimmungen als fehlerlo angesehen. In folgender Tabelle stelle ich die wirkliche Kompressibilität mit den mittleren Fehlern dar:

Flüssigkeiten	$\varkappa_2 \cdot 10^6$	$(\varkappa_1 - \varkappa_0) \cdot 10^6$	Mittlerer Fehler	‰	$\frac{d\varkappa_2}{dt} \cdot 10^6$
Paraldehyd	82,144 88,222	45,21 44,18	0,189 0,187	2,30 2,12	+ 1,051
Anisol	60,416 62,636	45,15 44,18	0,061 0,118	1,01 1,89	+ 0,36
Benzylalkohol	46,429 47,359	44,15 43,46	0,064 0,087	1,38 1,83	+ 0,180
Äthylbenzol	82,364 85,634	44,15 43,45	0,082 0,222	0,99 2,59	+ 0,448
m-Kresol	49,914 51,068	44,16 43,44	0,004 0,105	0,079 2,06	+ 0,154
Anilin	44,714 45,419	44,18 43,48	0,099 0,117	2,28 2,57	+ 0,104
Azeton	121,182 125,003	44,08 43,45	0,128 0,129	1,05 1,03	+ 0,540
Nitromethon	69,440 71,564	44,06 43,47	0,182 0,171	1,90 2,38	+ 0,327

Nimmt man lineare Abhängigkeit der Kompressibilität von der Temperatur an, so gibt die letzte Rubrik diesen Temperaturkoeffizienten an.

Für die Anregung und die reichliche Förderung dieser Arbeit bin ich Hrn. Geh. Rat Himstedt zu großem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Nach der Piezometermethode von Röntgen und Schneider wurde die relative, scheinbare Kompressibilität von 8 organischen Flüssigkeiten bestimmt, bezogen auf Wasser. Aus dieser wurde die wirkliche Kompressibilität berechnet unter Zuhilfenahme des von Röntgen für Wasser gefundenen Wertes.

(Eingegangen 25. Mai 1925.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Physikalische Apparate

Demonstrations-Rundfunk-
Empfangs-Apparate
Mechan.-Techn. Lehrmodelle
Funkeninduktoren • Stimmgabeln
Labor. Luftpumpen u. Gebläse
Projektions-Apparate
Experimentier-Schalttafeln
Verdunkelungs-Vorrichtungen
Laboratorienmöbel

Max Kohl A.G. Chemnitz 2

Gründungsjahr 1876

1925. № 11.

ANNALEN DER PHYSIK.
VIERTE FOLGE. BAND 77.

1. *Weitere Untersuchungen über Kontaktelektrisierung bei fein zerteilten Körpern, besonders bei Schnee;*

von A. Stäger.

Einleitung.

Während die **Sohnckesche** Gewittertheorie meteorologisch gut begründet ist — sie setzt das gleichzeitige Vorkommen von flüssigen und festen Wolkenbestandteilen voraus, was nach einer statistischen Verarbeitung von A. **Gockel**[1]) zutrifft —, sind ihre physikalischen Voraussetzungen, der elektrische Effekt zwischen Wasser und Eis quantitativ nicht so günstig, wie bei der Schneetheorie.[2]) Diese setzt lediglich turbulente Luftströmungen und feste Niederschläge oder Wolkenbestandteile voraus; ob neben den festen auch flüssige vorkommen oder nicht, spielt an sich keine Rolle; immerhin können die flüssigen Niederschläge als Verstärker der durch die festen Niederschläge erzeugten Elektrizität wirken. Das Vorkommen fester Niederschläge bei fast jedem Gewitter und vielen anderen elektrischen Erscheinungen ist durch unzählige Einzelbeobachtungen und Statistiken bewiesen; es seien nur einige erwähnt.[3]) Es soll ausdrücklich betont sein, daß die Schneelektrizität nicht als einzige Ursache der Gewitterelektrizität betrachtet wird. Daß das Aufwirbeln und Zerreißen von Schnee jedoch eine ergiebige Elektrizitätsquelle ist, zeigen folgende Versuche.

---

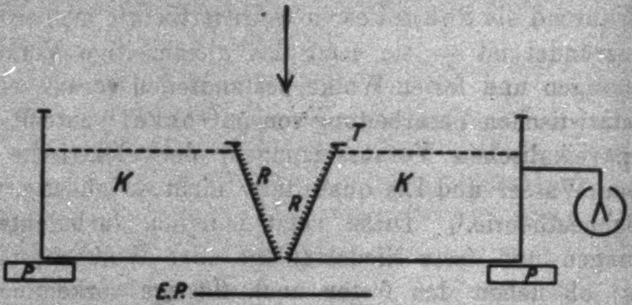
1) A. **Gockel**, Zur Sohnckeschen Theorie der Gewitter, Met. Ztschr. S. 87. 1923. — Vgl. L. **Sohncke**, Met. Ztschr. S. 413. 1888.

2) A. **Stäger**, Dissertation, Freiburg in der Schweiz 1924, Auszug in Ann. d. Phys. IV. Folge. 76. 1925.

3) Met. Ztschr. 1888. S. 110, 324, 440; 1889. S. 155, 272, 275, 342; 1890. S. 73, 147, 393; 1891. S. 6, 115, 321; 1892. S. 426; 1893. S. 119, 223, 303, 475; 1894. S. 17, 24, 248, 300, 399; 1896. S. 153; 1897. S. 196, 214; 1898. S. 29, 236, 400; 1899. S. 521; 1907. S. 177, 193. — Das Wetter, 1924. Hft. 3/4, S. 63.

1. Versuche mit Rauhreif.

Daß sich eine mit Eis überzogene Blechbüchse positiv lädt, wenn man an der Eisschicht haftende Rauhreifteilchen[1]) mit dem Mund wegbläst, wurde bereits mitgeteilt.[2]) Um den weggeblasenen Rauhreif wägen zu können, verwendete ich seither folgende Einrichtung: Ein Blechgefäß von 23 cm Länge, 14,5 cm Breite und 7 cm Höhe, das nach oben offen war, enthielt in der Mitte des Bodens eine runde Öffnung von 8 mm Durchmesser, an die ein Trichter mit einer unteren Weite von 8 mm und einer oberen von 5 cm in senkrechter Lage angelötet war. Die Höhe des Trichters betrug 5,5 cm (vgl. Fig. 1).



K = Kältemischung *R* = Rauhreif *T* = Trichter
EP = Eosinpapier *P* = Paraffinisolation

Fig. 1.

In das Gefäß wurde eine Kältemischung gebracht. Die Innenwand des Trichters wurde mit einem Pinsel benetzt und so mit einer dünnen Eisschicht überzogen. An diese setzten sich nach $^1/_2$ bis 1 Stunde feine Rauhreifteilchen an. Diese wurden von oben durch Blasen mit dem Mund durch die untere Trichteröffnung getrieben, also von der Eisschicht weggerissen. Dadurch nahm das Blechgefäß eine positive Ladung an. Die Kapazität des Systems Blechbüchse-Verbindungsdraht-Elektrometer war 25,2 cm, die Elektrometerausschläge bei 3maligem

---

1) Man spricht besser von Rauhreifteilchen statt von Kriställchen, indem R. Assmann, Met. Ztschr. 1889. S. 339—342 feststellte, daß Rauhreif teilweise nur scheinbar kristallisiert, in Wirklichkeit oft aus amorphen Eiskügelchen besteht. Vgl. A. Dobrowolski, La neige et le givre. Anvers 1903. 78 Seiten. Referat in Met. Ztschr. 1907. S. 190.

2) A. Stäger, Société Fribourgeoise des sciences naturelles, Freiburg in der Schweiz, Nr. 7. 1924—1925.

unmittelbar aufeinanderfolgendem Blasen durchschnittlich 1,5 Volt, also die freie Elektrizitätsmenge + 0,13 E. S. E. Unter das Blechgefäß wurde in kleinem Abstand ein präpariertes Eosinpapier gebracht, das die weggeblasenen Eisteilchen auffing. Die Aufladung war hier stets negativ. Das verwendete Papier war das von Aug. Becker[1]) geeichte und von P. Gschwend[2]) nachgeprüfte Barytfiltrierpapier I. Qual. Nr. 311 aus der Fabrik Max Dreverhoff, Dresden. Durch Größenmessung und Zählung der Eosinflecke ergab sich eine durchschnittliche aufgefangene Rauhreifmenge von etwa 0,7 mg. Das Gewicht der einzelnen Teilchen war hauptsächlich zwischen $^1/_{1000}$ bis $^1/_{100}$ mg. Es waren also durchschnittlich – 180 E. S. E. an 1 g weggeblasenen Rauhreif gebunden. Eine entsprechende positive Elektrizitätsmenge war am System Blechgefäß-Elektrometer. Die Versuche wurden im Freien, jedoch an einem vom Erdfeld völlig geschützten Ort, bei Lufttemperaturen von ungefähr 0° C ausgeführt. An eine Influenzwirkung ist also nicht zu denken. Die Temperatur der Kältemischung war meist – 10 bis – 17° C. Vor dem Blasen wurde die Kältemischung lückenlos mit Papier verklebt, um allfällige Lenardelektrisierung durch Zerspritzen der Flüssigkeit auszuschließen. Eine kontaktelektrische Wirkung der Eisteilchen am Metall ist ausgeschlossen, weil dann das Metall negativ werden müßte. In günstigen Fällen war jedoch der Quotient Elektrizitätsmenge/Gewicht viel größer. Er erreichte bei solchen und ähnlichen Versuchen gegen 1000 E. S. E./g Eis. Das Blasen geschah deshalb mit dem Mund, weil die Lungenluft als ziemlich staubfrei betrachtet werden kann und eine Elektrisierung an den feuchten Schleimhäuten unwahrscheinlich ist. Bei jedem künstlichen Gebläse wären Fehlerquellen schwer zu vermeiden; daß verschiedenartiger Staub Eis elektrisieren kann, habe ich[3]) nachgewiesen. Schon Sohncke[4]) betrachtete Reibung zwischen Staub und Eisteilchen als elektrisch wirksam und verwendete

---

1) **Aug. Becker**, Met. Ztschr. 1907. S. 247 ff.

2) **P. Gschwend**, Beil. z. Jahresber. d. kant. Lehranst. Sarnen, Schweiz, 1921/22.

3) Diss., a. a. O.

4) **G. Sohncke**, Gewitterelektrizität und gewöhnliche Luftelektrizität. Met. Ztschr. 1888, S. 418.

sie neben andern Elektrizitätsquellen zur Erklärung der „Schönwetterelektrizität". Hierhin gehört jedenfalls auch ein Versuch, den Norinder[1]) ausführte, indem er „Luft" über Schnee streichen ließ, wodurch der Schnee positiv wurde. Falls dabei nicht sehr hohe Relativgeschwindigkeiten angewendet wurden, kann man nicht an eine Wirkung zwischen Luft- und Eismolekülen denken, sondern muß, wie ich zeigte[2]), die Luftsuspensionen verantwortlich machen. Ebert und Hoffmann[3]) wiesen bereits auf Kontaktelektrisierung zwischen Eis und Staub aller Art hin; sie dachten u. a. an die Möglichkeit, daß kosmischer Staub und Eiswolken sich elektrisieren können.

2. Versuche mit Eiszapfen.

Am 2. März 1925 herrschte auf dem Hahnenmoospaß, einer leicht zugänglichen Höhenstation (1954 m ü. M.) ob Adelboden, Berner Oberland, mittelstarkes Schneetreiben. Der Ostwind wirbelte den Schnee vom Boden auf und bildete kleine Gwächten. Dicht über dem Boden war eine niedere Schicht Treibschnee zu sehen; leichtere Wolken gelangten einige Meter hoch. Offenbar enthielt die niedere Schicht mehr größere, die Wolken überwiegend kleine, vielleicht auch andersartige Teilchen. Es wurden nun Eiszapfen von durchschnittlich 20 cm Länge und etwa 1 cm Dicke mit glatter Oberfläche an beiden Enden mit paraffinierten Seidenfäden umschlungen, an diesen gefaßt und so 10—20 Sekunden dem Treibschnee exponiert, so daß die aufgewirbelten Eisteilchen in vorübergehenden Kontakt mit den Eiszapfen kamen. Beim Annähern an das Lutzsche Elektrometer auf 10 bis 20 cm wurde dieses schon auf 10 bis 20 Volt influenziert und schlug beim Berühren mit dem Eiszapfen meist über 56 Volt aus. Die Ladung war stets negativ, wenn die Exposition im niederen grobkörnigen Treibschnee stattgefunden hatte und meist positiv, wenn der Eiszapfen in 1—2 m Höhe mit den kleineren Teilchen in Berührung gekommen war. Die negativen Ladungen waren stets stärker als die positiven, wahrscheinlich, weil im niederen Treibschnee mehr Teilchen

---

1) K. Kähler, Met. Ztschr. 1922, S. 294.

2) Diss., a. a. O.

3) H. Ebert und B. Hoffmann, Elektrisierung durch Eisreibung. Met. Ztschr. 1900. S. 317—326.

den Eiszapfen berührt hatten als in den leichteren Wolken. Die positiven Ausschläge erreichten nicht immer 56 Volt, die negativen ausnahmslos. Als Fehlerquellen kommen zunächst die Seidenfäden in Frage, die sicher vom Treibschnee auch elektrisiert wurden. Da die Eiszapfen jedoch immer in der Mitte, also in einem Abstand von 10 cm von den Fäden mit dem Elektrometer in Berührung gebracht wurden, war es leicht zu entscheiden, wo die Hauptmenge der Ladung saß. — Anderer Staub außer Schnee kommt nicht in Frage, da weit und breit alle Felder tief eingeschneit waren. — Lichtelektrische Wirkung nach Buisson und Brillouin[1]) fällt weg, da die Eiszapfenversuche nachts ausgeführt wurden. — Eher ist eine Influenzwirkung nach Elster und Geitel[2]) denkbar, wegen des schlechten Leitvermögens des Eises jedoch unwahrscheinlich. Auch wurden die Eiszapfenexpositionen z. T. an Stellen vorgenommen, die vom luftelektrischen Feld ziemlich geschützt waren. Höchst unwahrscheinlich ist, daß die Eiszapfen nur durch Übertragung der vor dem Kontakt schon auf den Eisteilchen befindlichen Eigenladung elektrisiert wurden. Jedenfalls ließ sich für Staubteilchen zeigen[3]), daß die „Übertragungswirkung“ kleiner ist als die neue Elektrisierung.

3. Gittereffekt zwischen Eisen und Eis.

In der Meteorologischen Zeitschrift beschreibt Karl Petri[4]) starke elektrische Entladungserscheinungen in einer 5 km langen Telegraphenleitung, die während eines sehr starken Schneesturms stundenlang einen kontinuierlichen Funkenstrom lieferte. Die Funken erreichten 3 mm Länge, der elektrische Effekt 1, 2 P.S. Es wird nicht berichtet, ob die enorme Aufladung des Drahtes auf Übertragung der Eigenladung der Schneeflocken beruhte oder ob Kontaktelektrisierung zwischen den Flocken und dem Draht anzunehmen ist. **Ebert** und **Hoffmann**[1]) nahmen eine Kontaktwirkung von Treibschnee an Telegraphendrähten an.

---

[1]) Brillouin, „Ciel et terre“ 18. 1897. — Ref. Met. Zeitschr. 1898. S. 38.

[2]) J. Elster und H. Geitel, Über die Elektrizitätsentwicklung bei der Regenbildung. Wied. Ann. 25. S. 121. 1885, auch E. und G., Beobachtungen betr. d. elektr. Natur d. atm. Niederschläge. Wiener Sitzungsber. II a. 99. S. 421. 1890.

[3]) Diss. a. a. O.

[4]) Karl Petri, Met. Ztschr., Elektrische Erscheinungen während des Schneesturms am 11. März 1892. S. 157; vgl. auch S. 191.

Auf dem Hahnenmoos blies am 3. März 1925 ein sehr starker Sturm aufgewirbelten Schnee gegen einen isoliert ausgespannten 9 m langen Eisendraht von 0,3 mm Dicke, der in einer Höhe von 3 m über dem Boden verlief. Morgens von 2 bis 5 Uhr erreichte der Sturm bisweilen 17 bis 24 m/sec. Sekundenlang konnte ich einen kontinuierlichen Funkenstrom von 3 bis 4 mm entnehmen. Der Draht, der bis ins Innere des Hotels verlängert wurde, zeigte deutliche Büschelentladung. Eine Glimmlampe leuchtete sekundenlang heller, als wenn sie an eine 125-Volt-Batterie angeschlossen wird. Daraus berechnet sich der Effekt zu etwa 3 Watt, der Strom zu 17 bis 20 Milliamp. Die dem Wind zugewandte Oberfläche des Drahtes samt der Oberfläche der Befestigungsschrauben war etwa 43 cm^2.

Daß es sich hier um Kontaktwirkung zwischen Metall und Eis handelte, folgt aus der Aufladung eines kleinen, isolierten Drahtgitters von etwa 1 dm^2 Fläche, das ich dem Schneetreiben exponierte. Es zeigte negative Spannungen von mehreren hundert Volt.

4. Raumladungsmessungen bei ruhigem Schneefall.

Wegen des in Abschnitt 3 besprochenen Gittereffektes halte ich die bisher übliche Methode der Raumladungsmessung mittels eines geschlossenen **Faraday**schen Drahtkäfigs nicht für einwandfrei, wenn Niederschläge fallen, insbesondere nicht bei heftigem Schneetreiben. Die Eisteilchen können sich z. B. positiv aufladen, wenn sie mit dem Drahtgitter des Käfigs in Berührung kommen und dadurch die Raumladung verändern (vgl. Abschnitt 5).

Deshalb ließ ich während des sehr ruhigen schwachen Schneefalls vom 17. März in Bern die Schneeflocken überhaupt nicht in den Meßkäfig gelangen, sondern verwendete einen oben und auf zwei Seiten völlig geschlossenen Käfig, bei dem zwei Seitenwände durch Drahtgitter mit der Atmosphäre kommunizierten. Ich konnte also in diesem Fall nur die allfällig durch den Schneefall erzeugten Schneeionen messen. Die Temperatur war wenig unter 0° C. Die Raumladung verhielt sich sehr wenig schwankend und war während mehreren Stunden zwischen 0,1 und 0,2 E. S. E./m^3. Eine Vergleichsmessung am darauffolgenden Tag bei wolkenlosem Himmel und Ostwind ergab im Mittel nahezu die gleiche schwache positive Raumladung, nur mit dem Unterschied, daß sie am 18. schwankend verlief, was wohl mit dem Wind zusammenhängt. (Zwischen 1 bis 4 m/sec.) — Es scheint daher, daß der ruhige Schneefall vom 17. März nicht merklich Schneeionen lieferte.

---

[1]) H. **Ebert** u. B. **Hoffmann**, Met. Ztschr. 1900. S. 317 ff.

5. Raumladungsmessungen bei Schneegestöber im Gebirge.

Auf dem Hahnenmoos maß ich vom 25. Februar bis 2. März wiederholt die freie Raumladung während ruhigem und stürmischem Schneefall und zwar ließ ich hier die Flocken in den Meßraum gelangen, der wegen dem in Abschnitt 4 erwähnten kontaktelektrischen Effekt nach oben offen war. Natürlich mußte ich auf diese Weise ein Eindringen des luftelektrischen Feldes riskieren. Doch war der 2,50 m lange und 2,50 m breite Käfig so zwischen dem Hotel und anschließendem Schuppen eingekeilt, daß ein beträchtliches Einbuchten des Feldes nicht anzunehmen ist. Auch habe ich an wolkenlosen Tagen bei völliger Windstille zur Entscheidung der Einbuchtungsfrage abwechselnde Raumladungsmessungen mit offenem und geschlossenem Käfig vorgenommen. Der geschlossene Käfig wurde jeweils in einer Höhe von 2,5 m mit dünnen parallelen Eisendrähten in Abständen von 10 cm überzogen. Das Potential in der Käfigmitte war gegenüber der Erde stundenlang + 2 bis + 2,5 Volt, die Raumladung + 0,15 bis + 0,19 E. S. E./m^3, bisweilen bis doppelt so viel, manchmal auch schwächer, selten negativ. Bisweilen verharrte die Instrumentsaite minutenlang auf demselben Skalenteil. Ein deutlicher Unterschied zwischen offenem und gedecktem Käfig war nicht festzustellen. Immerhin werden die nachstehenden Resultate der Raumladungen während Schneegestöber in Volt mitgeteilt statt in E. S. E./m^3, da sich für den offenen Käfig die Thomsonsche Formel nicht anwenden läßt.

Resultate.

Schneefall vom 25. Februar. Witterungscharakter: Nachmittags Schneefall ringsum auf den Bergen, aus tiefen, auf den Bergen aufsitzenden Wolken. Um 16^h begann der Schneefall auf dem Hahnenmoos bei — 1,6° C. Der kleinflockige leichte Schneefall dauerte mit stets kleinen Flocken bis 20^h 35. Die Temperatur sank während des Schneefalls stetig von — 1,6 auf — 5° C. In der ersten Stunde war der Wind in der Umgebung des Käfigs 0—3 m/sec., in der zweiten 0, in der dritten böig 6—10 m/sec. und nachher wieder abnehmend. Die Raumladungen entsprachen in der ersten Stunde (Wind 0—3 m/sec.) 0 bis 7 Volt; in der zweiten bei Windstille + 1 bis + 14 Volt; in der dritten bei teilweise böigem Wind von 6 bis 10 m/sec. + 2 bis + 24 Volt; in der vierten Stunde nahm der Wind und damit die Ausschläge ab; gegen Ende des Schneefalls schimmerten die Sterne durch die sich auflösenden niederen Nebel. Die Mittelwerte sind: für die erste Stunde + 3,5 Volt, für die dritte böige Stunde würde sich ein stärkerer Wert ergeben, doch konnte hier der Mittelwert wegen Unterbrechung der Beobachtung nicht berechnet werden.

Bemerkenswert ist: 1. Die Zunahme der Raumladung mit der Windstärke. 2. Öftere sprungweise Änderung der Raumladung mit Einsetzen einer anderen Schneeart oder Schneemenge und Verharren der Raumladung um einen bestimmten Mittelwert, solange die Schneeart und -menge sich nicht ändert.

Der Schnee bestand zumeist aus sehr regelmäßigen Sternchen. Raumladungsmessungen während Schneefall wurden bisher von Elster und Geitel[1], A. Gockel[2]) und K. Kähler[3]) ausgeführt. Kähler fand während einer starken Schneeböe mehr als + 5 E. S. E./m^3.

---

[1] J. Elster u. H. Geitel, Wiener Sitzungsber. II a., 99. S. 421. 1890.

[2] A. Gockel, Neue Denkschriften d. Schweiz. Naturf. Ges. 54. Abh. I. S. 73. 1917.

[3] K. Kähler, Über die Schwankungen der elektr. Raumladung in d. Atm. Met. Ztschr. 40. S. 209 u. 210. 1923.

Zur Messung von Raumladungen während Schneefall würde sich ein 2—3 m breiter und 20—30 m hoher Hof, wie er sich in den Städten findet, gut eignen, indem hier das Erdfeld auch ohne Gitter nicht eindringen kann.

6. Raumladung während Schneetreiben.

K. Kähler[1]) nimmt an, daß bei Schneetreiben die niederen, größeren Teilchen positiv, die leichten, in die Höhe wirbelnden negativ sind. Ganz übereinstimmend fand ich am 26. Februar auf dem Hahnenmoos bei — 3° C, Zirrostratusbewölkung und Wind von 6 bis 10 m/sec, daß der frischgefallene Pulverschnee sowohl positive als auch negative Raumladungen aufweisen kann. Verwendet wurde der in Abschnitt 5 beschriebene offene Käfig, dessen Südwand, über die zumeist der Treibschnee hereinkam, aus Schnee aufgeführt wurde, um eine mögliche Elektrisierung des Treibschnees an fremden Körpern zu verhindern. Das Potential in der Käfigmitte war stundenlang zwischen + und — 2 Volt schwankend; zeitweise dehnten sich die Werte auf das Doppelte aus. Bei einzelnen stärkeren Windstößen traten positive Werte bis zu + 13 Volt auf, denen bisweilen ziemliche negative Ausschläge folgten, die jedoch nie den positiven gleich kamen. Die größten negativen Werte lagen um — 15 Volt, während die positiven oft über + 20 Volt gingen.

Der Zusammenhang der starken positiven Werte mit den starken Windstößen war sehr auffallend; in den Windpausen herrschten die negativen Werte vor. Es folgt daraus, daß *die negativen Ladungen an die kleinen leicht schwebenden Schneeteilchen, die positiven aber an die schwereren gebunden sind*, die nur bei starkem Wind in den Käfig gelangen.

(Es erklärt sich nun, weshalb ich auf Jungfraujoch[2]) nur positive Raumladungen fand: Meine damalige Einrichtung war zum Nachweis der schwächeren negativen Felder zu wenig empfindlich.)

Bei stärkerem Wind von 10 bis 20 m/sec. steigerte sich die Elektrisierung wesentlich; die positiven Raumladungen stiegen über + 65 Volt, die negativen blieben immer hinter den positiven zurück.

---

[1]) K. Kähler, Über die Ursachen einiger luftelektr. Störungen. Met. Ztschr. 39. S. 295. 1922.

[1]) Diss. S. 66 u. 67 (a. a. O.).

Es sei noch speziell bemerkt, daß in den Meßkäfig nur verhältnismäßig dünne Schneedrift gelangte. Eine Messung der dichten niederen Driftschichten auf dem Kamm des Hahnenmoospasses dürften erheblich größere Werte ergeben haben.

7. Potentialgefällemessungen während Schneetreiben.

Während des Schneetreibens vom 26. Februar (vgl. Abschnitt 6) war das Pg. meist negativ, seltener positiv.[1]) Es wurden auch Influenzversuche mit einer isoliert ausgespannten Antenne gemacht. Da der ins Innere des Hotels verlängerte Draht bald positiv und bald negativ influenziert wurde, folgt das getrennte Vorhandensein von negativen und positiven Driftwolken. Daß es sich hier nicht um Kontaktelektrisierung handelte, erkannte man aus dem raschen Zurückgehen der Elektroskopblättchen, während sie bei stärkerem Wind, wenn die Antenne aufgeladen wurde, gespreizt blieben.

8. Versuche mit Kohlensäureschnee.

In einer früheren Mitteilung [2]) wurde die Frage offen gelassen, ob der frisch von einer CO_2-Bombe abgenommene „Schneesack" durch seine eigene negative Ladung auf die Umgebung influenzierend wirkt oder ob der vom Sack ausgehende Nebel negativ elektrisch ist. Indem ich nun einen solchen Sack in den Faradayschen Käfig brachte, zeigte sich eine Wirkung auf den Tropfkollektor; diese verschwand jedoch, wenn der Sack von einem zweiten viel kleineren Käfig unmittelbar umgeben wurde, der mit der Erde verbunden war. Die Ladung ist demnach hauptsächlich an den Sack und nicht an den Nebel gebunden.

Doch trat merkliche negative Raumladung auf, wenn man in einem Käfig 1 kg CO_2-Schnee mit warmem Wasser versetzte und so energische Verdampfung einleitete. Nachdem verschiedene Autoren bewiesen haben, daß die Änderung des Aggregatszustandes an sich keine Elektrizitätsquelle ist, muß man an-

---

1) Vgl. G. C. Simpson, Met. Ztschr. 1921. S. 348.

2) Diss. S. 60 (a. a. O.).

nehmen, daß es sich um eine Nebenerscheinung handelt, z.B. durch Mitreißen von kleinen festen CO_2-Teilchen. Dieser Vorgang wäre der Elektrisierung beim Verdampfen von Metaflocken vergleichbar.1) Die negative Raumladung stieg bis 0,85 E.S.E./m^3.

Indem ich eine 5-kg-CO^2-Bombe in den Meßkäfig stellte und ganz schwach ausströmen ließ, konnte ich deutliche positive Raumladungen bis zu 1,3 E.S.E./m^3 feststellen. Bei stärkerem Ausströmen kehrte das Vorzeichen um; die freie Raumladung erreichte so bis — 6,5 E.S.E./m^3, bei sehr starkem Ausströmen noch viel mehr. Daraus erklärt sich einigermaßen, warum M. Dieckmann2) einen isoliert aufgestellten Benzinmotor infolge Armstrong- und Gitterdefekt der in den Auspuffgasen enthaltenen flüssigen und festen Teilchen gegen die Wandungen des Auspuffs je nach der Belastung des Motors, bald positiv und bald negativ geladen fand.

Betreffend das bereits mitgeteilte3) elektrische Leuchten des CO^2-Schneesacks beim Ausströmen der festen Kohlensäure, verbunden mit Bildung von Funken und Strahlenbüscheln bis zu 10 cm Länge, muß noch offen bleiben, inwiefern die Erscheinung mit den vorgenannten Elektrisierungsarten zusammenhängt. Wahrscheinlich kommt hier neben den von P. Lenard4) erwähnten Effekten auch noch Elektrisierung zwischen CO^2-Teilchen hinzu (Rudgeeffekt). Da ich bei Berührung von fein zerteilten Körpern mit Gittern aller Art meist starke Elektrisierung beobachtete, scheint es mir fraglich, ob sich durch Einschieben von Gittern in die Wasserstoffleitung beim Füllen von Ballons die gefürchteten elektrischen Selbstentzündungen

---

1) Diss. S. 60 (a. a. O.).

2) M. Dieckmann, Ztschr. für Flugtechnik u. Motorluftschiffahrt, 1911. Hft. I. — Vgl. auch M. Dieckmann u. K. Fischer, ebenda 1912. S. 56, auch F. Linke, Jahrb. d. wissenschaftl. Ges. f. Flugtechnik. 2. 1914. S. 170.

3) A. Stäger, Kurze Mitteilung über Kontaktelektrisierung bei staubförmigen Körpern (auch Eis) und andere neue Versuche. Société Fribourgeoise des sciences naturelles. Freiburg in der Schweiz. Nr. 7. 1924—1925.

4) P. Lenard u. F. Schmidt, Achter Tätigkeitsber. d. Radiol. Instituts d. Univ. Heidelberg. Ztschr. f. techn. Phys. 6. Jahrg. Nr. 3, S. 85. 1925.

wirksam bekämpfen lassen.[1]) Jedenfalls müßten die verwendeten Gitter klebrig oder sonst besonderer Art sein.

9. Leuchtversuche mit Staub.

Bei verschiedenen — wahrscheinlich den meisten — staubartigen Körpern kann man ein elektrisches Leuchten dadurch erzeugen, daß man wenige Gramm des Pulvers in ein 30 cm langes Glasrohr mit 3 bis 4 mm Innendurchmesser stopft und im Dunkeln mittels einer 60 bis 65 cm^3 Luft fassenden Gummibirne durch eine rasche Kompression durch die ganze Länge der Glasröhre treibt und auf eine Platte aufprallen läßt, die aus dem gleichen Material besteht wie das Pulver. Ich konnte die Erscheinung deutlich wahrnehmen, indem ich Metaacetaldehydpulver[2]) gegen Metaacetaldehydstücke blies, ebenso, wenn ich warmen Sand gegen Sandstein trieb. Der Effekt trat auch dann auf, wenn ein 22 g schweres trockenes Sandsteinstück an einem Faden vor der Öffnung des Glasrohres hing, also beweglich war. Der Abstand zwischen Stein und Rohröffnung wurde möglichst klein gewählt. Das Leuchten findet beim Aufprallen des Staubs gegen die festen Stücke und nicht am Glasrohr statt.

10. Versuche mit Sand, Gips usw.

Indem ich derartige Pulver in trockenem Zustand in Mengen von etwa 1 kg mit Schießpulver in die Luft schoß, konnte ich, selbst noch in Abständen von 10 bis 20 m deutliche Influenzwirkung der entstandenen Staubwolke auf das Lutzelektrometer nachweisen.

11. Meteorologische Bedeutung der Versuche.

Darüber wird in einer meteorologischen Zeitschrift näher eingegangen. Es seien hier nur folgende Zusammenhänge angedeutet:

---

1) Vgl. F. **Ritter**, Über die Selbstentzündung des ausströmenden Wasserstoffs. Zeitschr. f. techn. Phys. 1922. Nr. 6. — W. **Nusselt**, D. Ver. D. Ing. 66. 1922. S. 203.

2) Produkt der Meta A.-G. Basel.

A. Das von **P. Beyersdorfer** und **F. Kercher**[1]) erwähnte Leuchten in einer Straßenstaubwolke erklärt sich aus dem in Abschnitt 9 genannten Leuchtversuch.

B. **A. Hofmann**[2]) sah mit Rauhreif behangene Zweige bei – 8° C leuchten und maß hohe elektrische Spannungen. Er bewies, daß es sich nicht um Elmsfeuer handelte, sondern um eine lokale, mit dem Rauhreif zusammenhängende Elektrisierung. Nimmt man an, daß etwa Wind, Erschütterungen oder innere Spannkräfte feinste Teilchen absplitterten, so erklärt sich die Elektrisierung durch die in Abschnitt 1ff. beschriebenen Versuche.

C. Besonders großflockiger Schnee[3]) ist schon mit elektrischen Verhältnissen in Zusammenhang gebracht worden. In der Tat scheint eine Zusammenballung infolge elektrostatischer Anziehung kleiner geladener Teilchen mit der beobachteten Luftbewegung und darauf folgender plötzlicher Windstille, sowie mit den in Abschnitt 1ff. erwähnten Versuchen in Einklang zu stehen.

D. *Erklärung der Elektrizität der Schneegewitter und Elmsfeuer während Schnee-, Graupel- und Hagelfall.* Schneezerreißungen in der Atmosphäre scheinen zwar dadurch erschwert, daß die leichten Flocken den Luftströmungen eher folgen als z. B. Wassertropfen; doch sind andererseits die Schneekriställchen[4]) zum Teil so fein, daß schon geringe Kräfte Zerreißungen herbeiführen können. Es dürfte auch Elektrisierung auftreten, wenn zwei Schneeflocken oder Eisteilchen vorübergehenden Kontakt machen (vgl. Eiszapfenversuch, Ab-

---

1) **P. Beyersdorfer** u. **F. Kercher**, Met. Ztschr. 39. S. 395. 1922.

2) **Alb. Hofmann**, „Das Wetter", 1921. S. 60, 125.

3) Ungewöhnlich große Schneeflocken, Met. Ztschr. 1893. S. 147 und 1887. Lit. ber. S. [107]. — **E. J. Löwe**, snowstorms of January 7 1887. — Lockwood, snowflakes, „Nature" 35. S. 271, 414.

4) Vgl. **G. Hellmann**, Photographien von Schneekristallen, Met. Ztschr. 1894. S. 281 mit Tafel III, auch S. [17]. Ferner: **J. Westmann**, Form und Größe der Schneekristalle, beobachtet auf Spitzbergen, Mission scientif. pour la mesure d'un arc de méridien au Spitzberg 1899—1902. Mission Suédoise. Tome II, Sect. VIII. Stockholm 1906. Ref.: Naturw. Rundschau 1907. Jan. 3. S. 13 und Met. Ztschr. 1907. S. 333.

schnitt 2). Daß Schneekristalle wirklich deformiert und verletzt zur Erde gelangen, hat G. **Hellmann**[1]) nachgewiesen.

K. **Kähler**[2]) fand für unverletzte Schneesterne kleine elektrische Ladungen.

E. *Beitrag zur Erklärung der Elektrizität der Wärme- und Wirbelgewitter.* Bei diesen „gewöhnlichen" Gewittern, bei denen feste und flüssige Niederschläge und Wolkenbestandteile vorkommen, ist die Schnee- und Eiselektrizität nur eine der verschiedenen Ursachen. Die wechselnden Vorzeichen der Niederschläge, die bei verschiedenen Gewittertheorien schwer erklärbar waren, sind auf Grund des Eiszapfenversuchs (Abschnitt 2) verständlich.

Für zahlreiche Anregungen und Unterstützung mit Geräten bin ich Hrn. Prof. A. **Gockel** zu warmem Dank verpflichtet; den Herren H. **Greinacher** und R. **Huber** sei für ihr freundliches Entgegenkommen gedankt! Herr **Brodbeck** leistete mir gute Dienste bei den Gebirgsversuchen.

Zusammenfassung.

Ein Rauhreifversuch, der darin besteht, daß Rauhreifteilchen von einer Eisfläche weggeblasen werden, zeigt, daß dieses Trennen elektrisch wirksam ist. An 1 g weggeblasenen Rauhreif sind — 180 E. S. E. gebunden; eine entsprechende positive Elektrizitätsmenge ist an die Eisfläche gebunden. In günstigen Fällen kann 1 g Rauhreif gegen 1000 E. S. E. forttragen. —

Ein dem Treibschnee exponierter Eiszapfen kann sich infolge Kontaktelektrisierung sowohl positiv als auch negativ aufladen.

Ein 9 m langer, 0,3 mm starker Eisendraht kann von Treibschnee infolge Kontaktelektrisierung auf viele 1000 Volt aufgeladen werden; es kann sekundenlang ein kontinuierlicher Strom von etwa 3 Watt entnommen werden.

Bei Raumladungsmessungen während Niederschlägen, insbesondere während festen Niederschlägen, müssen Drahtgitter nach Möglichkeit vermieden werden, da durch Gittereffekt der Niederschläge am Käfig Fehlerquellen entstehen können. Am besten eignet sich ein enger, hoher, oben offener Hof oder ein Trichter, auch ein klebriger Käfig.

---

[1] G. **Hellmann**, Schneekristalle. Berlin [R. Mückenberger] 1893.

[2] K. **Kähler**, Elektrizität der Gewitter, S. 146, Verl. Gebr. Bornträger, Berlin 1924.

Bei sehr ruhigem Schneefall in Bern wich die Raumladung in einem gedeckten Käfig, in den nicht die Schneeflocken, sondern nur etwa vorhandene Ionen gelangen konnten, nicht merklich von der normalen Raumladung bei wolkenlosem Wetter ab.

Raumladungsmessungen im Gebirge (1954 m), bei denen feine Schneeflocken in den oben offenen Käfig gelangten, ergaben bei Temperaturen von mehreren ° C unter 0 stets positive Werte, die das 5fache der „Schönwetterraumladung" erreichen konnten. Bei Wind ist die Raumladung größer als bei Windstille; sie hängt auch mit der Menge und Art des fallenden Schnees zusammen.

Raumladungsmessungen im Gebirge bei Schneetreiben ergaben positive oder negative Werte, je nachdem die größeren Treibschneeteilchen vom Wind in den Meßkäfig geweht wurden oder die kleineren, leicht schwebenden negativen Teilchen im Käfig vorherrschten. Bei starken Windstößen erreichte die positive Raumladung das 13fache der „Schönwetterraumladung".

Das Potentialgefälle wurde während Schneetreiben meist negativ, selten positiv gefunden.

Wird 1 kg Kohlensäureschnee im Innern eines Faradayschen Käfigs mit warmem Wasser versetzt, so entsteht eine negative Raumladung von 0,85 E. S. E/m^3, was auf Mitreißen kleiner, fester CO^2-Teilchen beim heftigen Verdampfen zurückgeführt wird.

Schwache Ausströmungen einer CO^2-Bombe im Faradayschen Käfig kann schwache positive Raumladung bis 1,3 E.S.E./m^3 erzeugen; starkes Ausströmen hat jedoch starke negative Raumladung von mehr als − 6 E. S. E. zur Folge.

Beim Herstellen von CO^2-Schnee im Dunkeln wurde beobachtet, daß der Schneesack leuchtete, dabei Funken und bis 10 cm lange Strahlenbüschel sprühte.

Ein elektrisches Leuchtphänomen kann beobachtet werden, wenn man trockenen Sand gegen Sandstein oder Metaacetaldehydpulver gegen ein Metaacetaldehydstück bläst.

Wird etwa 1 kg trockener Sand oder Gips mit Pulver in die Luft geschossen, so entsteht eine elektrische Staubwolke.

Die Versuche werden zur *Erklärung meteorologischer Erscheinungen* herangezogen: Flächenblitzartiges Leuchten in einer Straßenstaubwolke hängt mit dem genannten Sand-Leuchtphänomen zusammen. Elektrisierung bei Rauhreifbildung und die Entstehung großer Schneeflocken erklärt sich aus den obigen Rauhreif-, Schnee- und Eisversuchen. Insbesondere wird die Elektrizität der Schneegewitter, bei Schnee-, Hagel- und Graupelfall sowie ein Teil der Elektrizität der Wärme- und Wirbelgewitter auf kontaktelektrische Wirkungen zwischen Eismolekülen zurückgeführt. Für Gewitter, bei denen auch flüssige Niederschläge fallen, werden andere Elektrizitätsquellen als mitwirkend angenommen.

(Eingegangen 5. Mai 1925.)

2. *Röntgenographische Strukturuntersuchungen einiger Legierungen;*

von Alfred Sacklowski.[1])

(Hierzu Tafel I.)

I. Einleitung.

Die Metallegierungen sind bisher röntgenographisch noch wenig untersucht. Zwar liegen schon einige Arbeiten darüber vor, von denen die von M. Andrews[2]) wegen ihrer Vollständigkeit am bemerkenswertesten sind. Die übrigen Forscher haben weniger ganze Legierungsreihen (Kirchner[3]) Gold-Kupfer) als bestimmte Legierungen und Verbindungen untersucht (Kirchner[3]): 75 Proz. Fe, 25 Proz. Ni; Bain[4]) CuZn; Cu_2Sn; Becker und Ebert[5]): Cu_2Zn_3; Al_3Mg_4; NiAl; Cu_2Al; CuAl; Cu_3Al; Ni_6W).

Die röntgenographische Untersuchung der Struktur von Legierungen wird naturgemäß in Anlehnung an die Zustandsdiagramme geschehen. Wenn zwar das Zustandsdiagramm im allgemeinen über alle Eigenschaften des Systems, z. B. über das Vorhandensein von Mischkristallen, Verbindungen usw. Auskunft erteilt, so gibt es doch Fälle, in denen es versagt.

---

[1]) Anmerkung: Seit dem Abschlusse dieser Arbeit (gekürzte Greifswalder Dissertation, Prüfungstermin 13. II. 1924) sind mehrere röntgenspektroskopische Untersuchungen von Metallegierungen erschienen, in den Annalen selbst zwei: 1. Sven Holgersson und Ernst Sedström, Experimentelle Untersuchungen über die Gitterstruktur einiger Metalllegierungen. Ann. d. Phys. (4. F.) 75. S. 143. 1924 und H. Lange, Röntgenspektroskopische Untersuchung einiger Metallegierungen mittels der Methode von Seemann-Bohlin Ann. d. Phys. (4. F.) 76. S. 476. 1925. Die Verbesserung der Bohlin-Seemannschen Methode durch H. Lange ist sehr erheblich, vor allem in bezug auf die Ökonomie und Kürze der Belichtungszeit; aber auch in bezug auf die Genauigkeit, so daß der von Lange angegebene Wert der Gitterkonstanten des Ni ($a = 3{,}518$ Å.) gegenüber dem von Sacklowski ($a = 3{,}54$ Å.) der richtigere sein dürfte. F. Krüger.

[2]) M. Andrews, Phys. Rev. 17. S. 261. 1921.

[3]) F. Kirchner, Ann. d. Phys. 69. S. 59. 1922.

[4]) Bain, Chem. and Metall. Engineering 28. S. 21, 63. 1923.

[5]) K. Becker und F. Ebert, Zeitschr. f. Phys. 16. S. 165. 1923.

Dann hat die röntgenographische Untersuchung zu entscheiden. Aber auch in weniger zweifelhaften Fällen ist eine Bestätigung der als richtig angesehenen Ansicht durchaus erwünscht. Es ist daher bei jeder Gelegenheit auf den röntgenographischen Beweis einer jetzt schon als richtig anerkannten, aber früher anders geäußerten Annahme hingewiesen worden.

Solche röntgenographischen Strukturanalysen von Legierungen sind dann besonders wertvoll, wenn sie die ganze Legierungsreihe umfassen, wenn also systematisch recht viele Punkte des Zustandsdiagrammes bestimmt werden. Es sind daher in der vorliegenden Arbeit neben einigen Legierungen bestimmter Zusammensetzung vor allem vollständige Legierungsreihen untersucht worden.

Bei einer Untersuchung von Legierungen wird die Aufmerksamkeit besonders auf zwei Gebiete gelenkt: das der Mischkristalle und das der Verbindungen. Durch genaue Erforschung der Zustandsdiagramme ist das Vorhandensein von Mischkristallen, d. h. festen Lösungen der einen Komponente in der anderen, bei sehr vielen Systemen bekannt geworden. Von den Fällen, in denen sich die Mischkristalle über ein größeres Konzentrationsgebiet erstrecken, sind diejenigen natürlich am wichtigsten, bei denen dieses Gebiet das größtmöglichste ist. Das sind die Systeme, die eine vollständige Mischbarkeit im festen Zustande besitzen. Bei ihnen können die Bedingungen der Mischbarkeit und anderer Erscheinungen am besten untersucht werden. Liegt ein solches System vor, so kann auf eine besondere Ähnlichkeit der Komponenten geschlossen werden. Tammann[1]) geht sogar so weit, das Vorhandensein einer kontinuierlichen Mischungsreihe als einen Beweis dafür zu betrachten, daß die reinen Komponenten isomorph sein müssen. Seitdem man aber durch die röntgenographischen Untersuchungen die Struktur fast aller Metalle festgestellt hat, ist dieser Schluß in seiner Allgemeingültigkeit nicht mehr aufrecht zu erhalten. Es gibt verschiedene Systeme, z. B. Cu-Mn, Au-Mn, γ-Fe-V u. a. m., die Tammanns Annahme widersprechen. Bei ihnen wäre eine röntgenographische Feststellung der Struktur in Abhängigkeit von der Konzentration besonders wichtig. Es handelt sich also ganz allgemein dabei um Beantwortung der Frage, wie die Mischbarkeit zustande kommt. Nach unseren bisherigen auf Röntgenuntersuchungen beruhenden Kenntnissen besitzen Mischkristalle stets ein einheitliches Gitter. Die Anordnung der Atome in ihnen kann entweder symmetrisch oder statistisch sein; d. h. die Atome liegen entweder geordnet, der Zusammensetzung genau entsprechend, oder aber sie liegen ungeordnet, nur in einem größeren Gebiet, die durch die Konzentration gegebenen Bedingungen erfüllend. Bis jetzt sind röntgenographisch nur Mischkristalle der zweiten Art festgestellt worden. Daß solche der ersten Art fehlen, nimmt weiter nicht Wunder; denn es dürfte praktisch ausgeschlossen sein, daß sich in einem Mischkristall mit z. B. gleicher Atomzahl von jeder Komponente die Atome genau abwechselnd lagern werden.

---

[1]) G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie. 1922. S. 20.

Besitzen die Komponenten eines Mischkristalls ein gleiches, nur der Größe nach verschiedenes Gitter, so ist der Atomaufbau des Kristalls verständlich. Die Atome des einen Mischkristalls treten in das gleichartige Gitter des anderen ein und ändern dadurch nur dessen Größe. Die Änderung der Gitterkonstante ist proportional der Konzentration wie Vegard[1]) für die Mischkristalle des Systems KCl-KBr zuerst festgestellt hat und wie noch öfter bestätigt wurde. Die einzige gegenteilige Ansicht stammt von Becker und Ebert.[2]) Diese untersuchten die Legierung mit 75 Proz. Cu und 25 Proz. Al, die bisher als die Verbindung Cu_3Al angesehen wurde, und bestimmten das Gitter als regulär mit einer Kantenlänge $a = 3{,}47$ Å. Da sie auf Grund ihrer Arbeit zu dem Schlusse kommen, daß diese Legierung keine Verbindung, sondern ein Mischkristall sei, so bestände hier ein Beispiel dafür, daß die Gitterkonstante des Mischkristalls kleiner ist als die kleinste der Komponenten. In diesem Falle scheint aber die Frage: Verbindung oder Mischkristall, noch nicht endgültig geklärt zu sein; vielmehr widerspricht die Tatsache der zu kleinen Gitterkonstanten unserer heutigen Ansicht nach der Annahme eines Mischkristalls. Es könnte allerdings der Fall möglich sein, daß das Vegardsche Additivitätsgesetz für metallische Mischkristalle keine Gültigkeit hat. Daher wurde in den vorliegenden Untersuchungen besonders darauf geachtet, aber kein Widerspruch zu obigem Gesetz gefunden.

---

1) L. Vegard, Zeitschr. f. Phys. 5. S. 21. 1921.

2) K. Becker und F. Ebert, a. a. O.

Sind die Komponenten einer Mischkristallreihe nicht isomorph, so gehen bis zu einer gewissen Konzentration die Atome der einen in das Gitter der anderen ein, während über diese Konzentration hinaus das Umgekehrte der Fall sein wird. Bei den wenigen, diesen Fällen entsprechenden Untersuchungen[1]) zeigt sich keine so scharfe Grenze, sondern ein Intervall, in dem beide Arten von Gittern, das der ersten Komponente in dem der zweiten und umgekehrt, vorkommen. Inwieweit hierbei **Vegards** Gesetz erfüllt ist — soweit man davon überhaupt reden kann — ist aus **Andrews** Arbeit, in der dieser Fall behandelt wird, nicht zu ersehen, da keinerlei Zahlenangabe über die Gitterkonstanten vorhanden sind. Leider war es mir nicht möglich, ein System dieser Art, z. B. das auch wegen seiner magnetischen Eigenschaften interessante System Mangan-Kupfer, zu Untersuchungszwecken zu erhalten; deshalb bleibt diese Art von Mischkristallen im folgenden unerwähnt.

Das andere wichtige Gebiet der röntgenographischen Strukturuntersuchung von Legierungen betrifft die Verbindungen der Metalle miteinander, die Metallide. Von den vielen bestehenden Verbindungen sind erst ungefähr zehn röntgenographisch untersucht, so daß das Fehlen irgendeiner Gesetzmäßigkeit durch den Mangel an geeignetem Beobachtungsmaterial zu erklären ist. Diese Arbeit will daher einen weiteren Beitrag hierzu liefern, um gleichzeitig auch die Regel von **Bain**[2]) auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Dieser hat auf Grund einiger Versuche den Satz aufgestellt, daß die Gitter der Metallverbindungen stets eine niedrigere Symmetrie aufweisen als sie die Gitter der Komponenten zeigen. Aber schon **Becker** und **Ebert** haben auf Ausnahmen aufmerksam gemacht, und im folgenden wird durch die Untersuchung der Verbindungen $PbMg_2$ und $SnMg_2$ erneut die allgemeine Gültigkeit obiger Regel widerlegt.

II. Die röntgenographischen Untersuchungsmethoden, speziell die Methode Bohlin-Seemann.

Bei der Methode von M. v. **Laue** und der von W. H. und W. L. **Bragg** zur Bestimmung der Kristallstruktur mit Hilfe von Röntgenstrahlen benötigt man gut ausgebildete Kristalle.

---

[1]) M. **Andrews**, a. a. O.

[2]) **Bain**, a. a. O.

Debye und Scherrer[1]) und unabhängig von ihnen gleichzeitig Hull[2]) gaben dann eine Methode an, die auch die Untersuchung pulverförmigen Kristallmaterials ermöglichte. Dieser Methode, die bis heute die am meisten benutzte ist, und der Forschung viele Dienste geleistet hat, haften aber einige Nachteile an, die ihren Grund in der Dicke des benutzten Pulverstäbchens und in der Eindringungstiefe der Röntgenstrahlen haben. Die Interferenzlinien erscheinen etwas unscharf und liegen nicht genau an der Stelle, an der sie sich befinden sollen. Auf diese Nachteile haben Bijl und Kolkmeyer[3]) wie auch Hadding[4]) hingewiesen und auch gleichzeitig eine Korrektionsvorschrift angegeben, um sie nach Möglichkeit auszuschalten. Seemann[5]) und Bohlin[6]) erdachten daraufhin, unabhängig voneinander, eine Methode, die frei von diesen Mängeln ist. Bei ihr spielt die Dicke des benutzten Pulvers keine Rolle; auch die Eindringungstiefe der Röntgenstrahlen hat keinen störenden Einfluß. Während sich Seemann auf die Angabe der Idee beschränkte und sich außerdem von seiner Methode nicht viel versprach, gelang es Bohlin, sehr schöne Ergebnisse zu erzielen und die Struktur von mehreren Metallen festzustellen. Trotz dieser Erfolge ist diese Methode bis zum Beginn der vorliegenden Arbeit[7]) nicht mehr benutzt worden. Sie sollte daher, nachdem sie ihre Brauchbarkeit schon bewiesen hatte, weiter erprobt werden. Es wird in dieser Arbeit deshalb für alle Untersuchungen nur die Bohlinsche Methode angewandt; sie sei daher mit wenigen Worten besprochen.

Seemann und Bohlin verlegen das reflektierende Pulver in denselben Zylindermantel, den der Film bildet, und lassen

---

1) P. Debye und P. Scherrer, Phys. Zeitschr. 17. S. 277. 1916; 18. S. 291. 1917.

2) A. Hull, Phys. Rev. 10. S. 661. 1917.

3) A. J. Bijl und N. H. Kolkmeyer, Proc. Sct. Acad. Amsterdam 21. S. 494, 501. 1919.

4) A. Hadding, Zentralbl. f. Mineralogie. S. 631. 1921.

5) H. Seemann, Ann. d. Phys. 59. S. 464. 1919.

6) H. Bohlin, Ann. d. Phys. 61. S. 421. 1920.

7) Im Herbst 1922 erschien in den Ann. d. Phys. (69. 1922) eine Veröffentlichung von F. Kirchner, der sich zum Teil die gleichen Ziele gesetzt hatte, als sie im folgenden entwickelt werden. Er benutzte ebenfalls die Methode Bohlin-Seemann und erzielte sehr schöne Ergebnisse. Auf seine Arbeit wird des öfteren hingewiesen werden.

die Röntgenstrahlen an einer ebenfalls im Zylindermantel liegenden Kante S eines engen Spaltes vorbeitreten. Nach einem einfachen Satz der Geometrie treffen alle unter demselben Winkel ϑ von verschiedenen Stellen des Pulvers reflektierten Strahlen auf den Zylindermantel in einem Punkte zusammen. Die durch die endliche Breite des Spaltes divergent auf das Kristallpulver auftreffenden Röntgenstrahlen geben ebenfalls Interferenzmaxima, die aber nach der gleichen Seite hin liegen und die scharfe Abbildung der Kante S des Spaltes in B nicht beeinflussen. In demselben Sinne wirken die Röntgenstrahlen, die an tieferliegenden Kriställchen reflektiert werden. Es entsteht also auf dem Film ein mehr oder weniger breiter schwarzer Streifen, der aber auf alle Fälle eine scharfe Kante hat. Die Lage dieser Kante, durch die Länge des Bogens l vom Spalt S aus gegeben, bestimmt den für die weitere Rechnung maßgebenden Winkel $\vartheta/2$ nach der Beziehung $\frac{\vartheta}{2} = \frac{90^\circ}{2\pi R} l$, wobei mit R der Radius der Kammer bezeichnet ist. Bei Winkeln über 90° wandert die scharfe Kante nach der anderen Seite; dadurch wird die Genauigkeit aber nicht beeinträchtigt.

Die Anwendbarkeit der Methode ist eine sehr große. Es konnte die Struktur regulär kristallisierter Körper, die sich in einem einfachen Röntgenogramm äußert, ebenso bestimmt werden wie die anderer Kristallsysteme, die ein sehr linienreiches Spektrum geben. Die Gefahr, daß die unscharfe Seite eines Streifens die scharfe Kante eines benachbarten bedeckt und so der Messung und Auswertung entzieht, besteht natürlich, durch geeignete Verringerung der Spaltbreite läßt sich dieser Nachteil aber fast immer vermeiden. Das Gleiche gilt für die Untersuchungen von Legierungen, die ein mechanisches Gemenge (Eutektikum) enthalten. Auch hierbei sind stets viele Linien zu sehen. Der oben genannte Nachteil wiegt in diesen Fällen, in denen doch nur die Existenz der beiden Komponenten nachgewiesen werden soll, aber nicht so schwer als bei jenem, weil hier ja die einzelnen Spektren schon völlig bekannt sind und es daher für die Identifizierung gleichgültig ist, ob eine Linie einmal fehlt.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die Methode von Bohlin auch dann anwendbar ist, wenn das zu untersuchende Material nicht in Form von Pulver, sondern von Blechen vorliegt. Da es nur auf Erfüllung der Bedingung, daß die Kriställchen auf dem gleichen Zylindermantel wie Film und Spalt liegen, ankommt, muß ein in erforderlicher Weise gekrümmtes Blech ebenso fokussierend wirken wie das gepreßte Pulver. Die Versuche bestätigten diese Annahme auch. Die mit Blechen hergestellten Röntgenogramme sind ebenso zur Auswertung geeignet wie die von gepreßten Pulvern stammenden. Es ist durch diese Art der Untersuchung die Möglichkeit gegeben, mit sehr geringen Mengen eines Materials (Bruchteilen eines Gramms) auszukommen. Aber auch in dem Falle der Bestimmung des Einflusses der Wasserstoffbeladung auf das Gitter der Palladium-Silber-Mischkristalle hat sich dieser Vorteil der Methode nützlich gezeigt. Kirchner stellte ebenfalls die Benutzbarkeit von Blechen fest; er gebrauchte sie als Untergrund für elektrolytische Niederschläge, deren Struktur er bestimmte.

Für spezielle Untersuchungen, bei denen die Struktur irgendwelcher Körper in besonderen Zuständen, z. B. bei sehr hohen oder sehr tiefen Temperaturen bestimmt werden soll, ist die Anordnung des Materials in der Wandung der Kammer ungeeignet. In diesen Fällen wird daher besser die Methode nach Debye-Scherrer benutzt.[1])

Ebenso wie bei den anderen Methoden kann man auch bei dieser mehrere Aufnahmen zu gleicher Zeit machen, indem man mehrere Kameras gleichzeitig belichtet. Man benutzt dazu eine gewöhnliche fertige Röntgenröhre, um die herum die Kammern aufgestellt werden. Die Röntgenstrahlung muß bei dieser Anordnung durch das Glas hindurch. Es ist erforderlich, die Spannung so hoch zu wählen, daß eine hinreichend große Intensität der Strahlung durch das Glas hindurchtritt. Arbeitet man nun hier mit einer Spannung von 18 KV., so ist die Anbringung besonderer Aluminiumfenster notwendig.

Zu den weiteren Vorzügen dieser Methode gehört die verhältnismäßig gute Ausnutzung der Röntgenröhrenenergie. Durch Vergleich mit den im hiesigen mineralogischen Institut gemachten Debye-Scherrer-Aufnahmen konnte ein erheblicher Unterschied in der Belichtungszeit bei gleicher Röhrenenergie festgestellt werden. Gleich gute Aufnahmen wurden nach der Bohlinschen Methode durch 50—75 Milliampere-

---

1) Vgl. die Bestimmung der Struktur der verschiedenen Eisenmodifikationen von A. Westgren, Zeitschr. f. phys. Chem. 98. S. 181. 1921.

stunden bei 15 KV. Spannung erhalten, während nach der anderen 100—200 Milliamperestunden bei 45 KV. Spannung nötig waren. Die Antikathode war in beiden Fällen die gleiche (Cu). Dieses Beispiel zeigt die bessere Ausnutzung der Energie sehr deutlich, die, wie es in dieser Arbeit auch geschah, durch die Möglichkeit, zwei Aufnahmen gleichzeitig zu machen, noch vergrößert wurde.

Die Genauigkeit der Methode Bohlin-Seemann läßt sich sehr steigern. Voraussetzung hierfür ist in erster Linie eine exakt gebaute Kammer, in der sich Film und gepreßtes Material sehr genau auf einem Zylindermantel befinden. Auch der Spalt muß der vorgeschriebenen Bedingung genügen. Wegen der Erhöhung der Genauigkeit sei besonders auf die Arbeit von Kirchner[1]) hingewiesen. Auch bei den hiesigen Versuchen wurde sie bis auf 0,2 Proz. gebracht. Eine Grenze ihrer Steigerung, oft auch eine Verminderung, ist aber durch das Material gegeben. Reine Kristalle mit einem einheitlichen Gitter sind naturgemäß besser geeignet als schlecht getemperte inhomogene Mischkristalle. Bei diesen kann die Genauigkeit erheblich sinken; im allgemeinen betrug sie bei den hier erwähnten Aufnahmen 0,25—0,3 Proz.

Neben diesen Vorteilen der Methode wurden aber auch Nachteile festgestellt. Da sich die reflektierende Substanz ebenso wie der Film auf einem Zylindermantel befindet, nehmen die Abstände der Linien des Films von ihr mit wachsendem Winkel ständig zu. Die Intensität der einzelnen Interferenzmaxima muß daher im gleichen Sinne abnehmen; d. h. für kleine Winkel erscheint sie zu groß, für große zu klein. Bei der Bestimmung der komplizierteren Strukturen kommt es nun sehr auf eine genaue Kenntnis der Intensitätsverhältnisse an. Eine auf Grund der Abmessungen der Kammer wohl durchzuführende Korrektur hat aber auch ihre Grenzen. Es ist nämlich nicht möglich, für die zu großen Winkeln gehörenden Linien Intensitätsunterschiede festzustellen; sie erscheinen alle gleich schwach. Durch die Korrektur würden sie daher alle gleich stark werden; die Unterschiede, die man gerade erhalten will, kommen also nicht zur Geltung.

Ein weiterer, weniger schwerwiegender Nachteil ist die Unmöglichkeit, mit dieser Methode Reflektionen unterhalb

---

1) F. Kirchner, a. a. O.

eines bestimmten, von den Dimensionen der Kammer abhängenden Winkels festzustellen. In Fig. 1 ist die Lage des Spaltes *S*, des Kristallpulvers *KK'* und des einen Endes des Films *F* dargestellt. Man erkennt ohne Schwierigkeit, daß Röntgenstrahlen, die unter einem sehr kleinen Winkel reflektiert werden, den Film nicht treffen können. Der kleinste noch vom Film registrierte Winkel ϑ_0 beträgt bei den hier benutzten Kammern etwa 9—10°. Wegen der für etwas größere Winkel immer noch fast streifenden Inzidenz der Röntgenstrahlen kommen für die praktische Auswertung nur Winkel von etwa 12° ab in Betracht. Ein direkter Schaden entsteht durch diese Erscheinung eigentlich nicht. Man erhält unter Umständen einen Ausschnitt aus dem Röntgenogramm. Für die Auswertung ist es aber besonders bei komplizierteren Strukturen viel bequemer, das ganze Röntgenogramm von den kleinsten Winkeln an zu kennen.

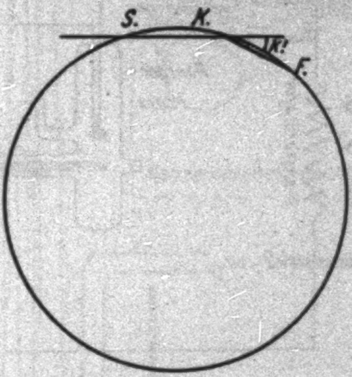


Fig. 1.

Die hier geschilderten Vor- und Nachteile dürften jedoch erkennen lassen, daß sich die Methode Bohlin-Seemann in vollstem Maße bewährt hat und eine ebenso große Verbreitung wie die anderen verdient.

III. Die Versuchsanordnung.

Die Untersuchungen wurden mit einer Versuchsanordnung unternommen, die in Fig. 2 schematisch dargestellt ist: Die Bohlinschen Kammern, von denen gleichzeitig immer zwei belichtet wurden, erhielten die notwendigen Röntgenstrahle von einer Coolidgeröhre, deren Betriebsstrom einem an eine Wechselstromgenerator angeschlossenen Transformator entnommen wurde.

Die Röntgenröhre (Fig. 3) war eine besonders für die Versuche konstruierte Coolidgeröhre. Sie bestand im wesentlichen aus einem 4 cm weiten, senkrecht aufgestellten Gla rohr, dessen oberes Ende die Kathode trug. In 3 cm Entfernun von dem unteren zugeschmolzenen Ende befand sich ein etw 15 cm langer, rechtwinklig angebrachter Glasansatz, welche der Zuführung der Antikathode diente. Diese, wie auch di Kathode waren des bequemen Auswechselns wegen durc Schliffe mit der eigentlichen Röntgenröhre verbunden, weshal sie an entsprechenden Glasfassungen befestigt waren. Gegenüber dem Antikathodenrohr befanden sich, radial zum Hauptrohr stehend, zwei je 1,8 cm weite und 2 cm lange Ansätz die miteinander einen Winkel von ungefähr 60° bildeten un als Austrittsöffnung für die Röntgenstrahlen dienten. Z diesem Zwecke waren sie mit Messingkappen versehen, di auf einem 4·3 qmm großem rechteckigem Ausschnitt 0,05 m dicke Aluminiumfolien trugen. Ein vierter Ansatz des Hauptrohres führte zur Pumpenanordnung.

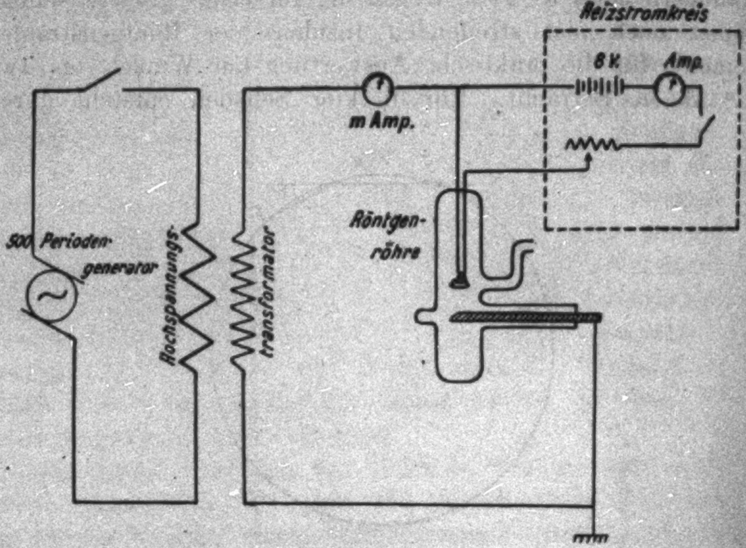


Fig. 2.

Diese Röhre hat sich bei den vorliegenden Untersuchungen sehr gut bewährt. Neben geringen Kosten und leichter Herstellbarkeit bot sie den Vorteil, daß stets zwei Aufnahmen zu gleicher Zeit gemacht werden konnten, wodurch ein flottes Arbeiten ermöglicht wurde. Auch die an sie gestellten Anforderungen (stundenlanger Betrieb bei 1 KW. Leistung) erfüllte sie ohne irgendwelche Schwierigkeiten.

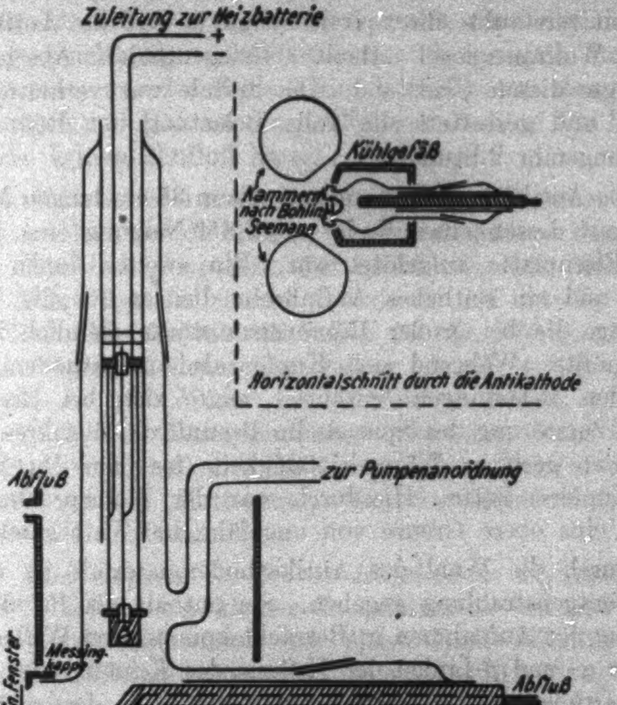

Zuleitung zur Heizbatterie
+
–
Kühlgefäß
Kammern nach Bohlin-Seemann
Horizontalschnitt durch die Antikathode
zur Pumpenanordnung
Abfluß
Messing-kappe
Alumin.-Fenster
Abfluß
Zufluß des Kühlwassers der Antikathode
Gefäß zur Kühlung der Röhre
Zufluß

Fig. 3. **Röntgenröhre.**

Die Glühkathode war die bei der Siemens & Halske A.-G. auch für die technischen Röhren gebräuchliche und bestand aus einer Wolframspirale, die von einem durch kleine Eisenstangen gehaltenen Eisentopf umgeben war. Die Stromzuführungen waren durch Quarz isoliert. War die Spirale unbrauchbar, so wurde der Kathodenschliff herausgenommen und in das eigentliche Kathodengerippe eine neue Spirale angelötet. Die Heizung geschah durch eine gegen Erde isoliert aufgestellte Akkumulatorenbatterie von 8 Volt. Durch eine Heizstromstärke von 4—5 Ampere konnte jeder verlangte Röhrenstrom bis zu 60 Milliamp. erreicht werden. Im Laufe der Zeit zerstäubte die Spirale etwas, so daß die Antikathode einen Wolframspiegel erhielt. Gelegentliches Abschmirgeln beseitigte diesen Übelstand. Die Spirale war verhältnismäßig gasfrei und gestattete die volle Belastung der Röhre schon nach ungefähr 2 Stunden.

Die Antikathode bestand aus einem 35 cm langen Messingrohr, auf dessen eines Ende unter 45° Neigung eine Kupfer- oder Eisenplatte aufgelötet war. Ein zweites, innen befindliches und ein seitliches Abflußrohr dienten für die Wasserkühlung. die bei großer Röhrenstromstärke ziemlich intensiv sein mußte. Während sich Kupfer als Antikathodenmaterial bei allen Belastungen bewährte, zeigte sich bei Eisen eine starke Zerstörung des Spiegels im Brennfleck, die ihren Grund in dessen geringer Wärmeleitfähigkeit (fast nur $^1/_{10}$ von der des Kupfers) hatte. Hierdurch war der Beanspruchung der Röhre eine obere Grenze von ungefähr 400 Watt gesetzt.

Durch die Wahl des Antikathodenmaterials ist die Art der Röntgenstrahlung gegeben. Sie enthält als für die Auswertung der Aufnahmen in Betracht kommenden Wellenlängen die der α- und β-Linien der K-Serie des Kupfers oder Eisens, deren Größen $\lambda_{\mathrm{Cu}\,\alpha} = 1{,}539$ Å., $\lambda_{\mathrm{Cu}\,\beta} = 1{,}39$ Å., $\lambda_{\mathrm{Fe}\,\alpha} = 1{,}932$ Å. und $\lambda_{\mathrm{Fe}\,\beta} = 1{,}753$ Å. bekannt sind. Die Benutzung von Eisen als Antikathodenmaterial war durch die zu untersuchenden Nickellegierungen bedingt. Da die Wellenlänge der Absorptionsbandenkante des Nickels größer ist als die der β-Linie des Kupfers, wird die Eigenstrahlung des Nickels erregt, welche den Film stark schwärzt und die durch die Kα-Linie erzeugten Interferenzmaxima fast vollständig verdeckt. Die Eisenstrahlung dagegen ruft beim Nickel keine Eigenstrahlung hervor; sie wurde deshalb trotz der durch das Eisen gegebenen Schwierigkeiten benutzt.

Das Evakuieren der Röhre geschah durch eine Pumpenanordnung, die aus einer Kapselpumpe als Vorpumpe, einer rotierenden Quecksilberpumpe nach Gaede als Mittelpumpe und einer Diffusionspumpe bestand. Der Druck in der Röhre betrug während der Aufnahmen zwischen $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ mm Hg und wurde durch ein Vakuummeter nach Mac Leod gemessen ($1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg = 4,5 mm Abstand des Meniskus vom Ende der Kapillare). Die Quecksilberdämpfe der Diffusionspumpe wurden durch Kühlung mit flüssiger Luft von der Röhre ferngehalten. Durch die örtlichen Verhältnisse, gleichzeitige Benutzung der Vorpumpen für eine andere Arbeit, war der Einbau von Vorratsvakua, besonderen Glasleitungen und Hähnen notwendig, was aber auf den Betrieb der Röhre keinen Einfluß hatte.

Zum Schutz der im Zimmer anwesenden Personen gegen Röntgenstrahlen war die Röhre von einem Kasten aus 1 mm starkem Bleiblech umgeben, der gleichzeitig als Kühlgefäß für die Röhre benutzt wurde und durch den ständig kaltes Wasser floß. Die Austrittsöffnungen für die Röntgenstrahlen und der Antikathodenansatz ragten durch entsprechende Öffnungen, die für Wasser gut abgedichtet waren, aus ihm heraus. Daß der Röntgenschutz vollkommen war, konnte durch Probeversuche mit photographischen Platten, die in verschieden großer Entfernung von der Röhre aufgestellt waren, bewiesen werden.

Die zum Betrieb der Röhre erforderliche Spannung bis zu 18 KV. lieferte ein kleiner Transformator von 800 Watt, der als Zündtransformator zu einer Radio-Silexapparatur gehörte. Sein Übersetzungsverhältnis von 1 : 75 verlangte eine Primärspannung von 240 Volt, die ein zu obiger Apparatur gehöriger 500-Periodengenerator von 6 KW.-Leistung erzeugte. Die Stromstärke des Hochspannungskreises, der wegen des aus der Wasserleitung entnommenen Kühlwassers an der Antikathode geerdet war, zeigte ein Amperemeter ($^{10}/_{100}$ Milliamp. Endausschlag) an. Ihre Regulierung geschah durch Änderung des den Akkumulatoren des Heizkreises vorgeschalteten Widerstandes, die, da sich der Heizstromkreis unter Hochspannung befand, mittels einer langen Ebonitstange vorgenommen wurde. Dicht vor den Fenstern der Röntgenröhre standen die Kammern, die genau der von Bohlin angegebenen Form entsprachen. Der besseren Raumausnutzung wegen war die eine spiegelbildlich zur anderen gebaut worden. Das ergab auch eine bequeme Möglichkeit, die Films später stets voneinander ohne weiteres zu unterscheiden. Die innen liegenden Films wurden nämlich an den Enden durch je eine kleine, von oben herabhängende Metallfeder festgehalten. Lagen die Films nun nebeneinander — das dem Spalt zugekehrte mehr geschwärzte Ende auf derselben Seite — so befanden sich die durch die Messingstreifen verursachten Schatten bei dem einen Film auf der oberen, bei dem anderen auf der unteren Seite. Diese sichere Unterscheidung war für die Ausmessung der Films wichtig.

Die Bedingungen, unter denen die einzelnen Aufnahmen gemacht wurden, waren je nach dem Zweck verschieden. Stets konstant war die Spannung bei Kupferantikathode 18 KV., bei Eisenantikathode 12—15 KV. Die Stromstärke und die Belichtungszeit wechselten dagegen häufig und hingen stark von der Spaltbreite ab. Kam es nur auf orientierende Versuche an, so wurde bei einem breiten Spalt von 0,5 mm mit ungefähr 25 Milliamp.-Stunden belichtet. Bei einem noch breiteren Spalt genügten sogar schon 10 Milliamp.-Stunden. Sollten dagegen sehr genaue Aufnahmen gemacht werden, so wurde der Spalt sehr eng (0,1 mm) genommen und die Belichtung auf 75 bis 100 Milliamp.-Stunden erhöht. Meistens wurde mit 20 bis 30 Milliamp. 2—3 Stunden lang exponiert. Bei Eisen als Antikathode betrug die Stromstärke zwecks Schonung des Materials höchstens 20 Milliamp.

Das Einrichten der Kammern geschah unter Benutzung eines kleinen Stückes Astralschirms, das in die Kammern an die Stelle der zu untersuchenden Substanz gelegt wurde. Die so gefundenen Stellungen wurden auf der Unterlage bezeichnet und durch kleine Nägel markiert. Damit konnten die Kammern auch im Dunkeln in die richtige Lage gebracht werden. Während der Aufnahmen waren sie zuerst mit einem innen schwarz ausgekleideten Karton, dann noch mit schwarzen Tüchern bedeckt. Es wurde daher auch nie eine Schädigung der Films durch irgendwelches eindringende Licht beobachtet. Zum Ausmessen des Films mußte eine, für jede Kammer bekannte Marke vorhanden sein. Diese war durch den Schatten eines ganz dicht auf dem Film liegenden, fest an der Kammer angebrachten Messingbleches gegeben. Nachdem die Lage dieser Marke durch Aufnahmen mit schon bekannten Substanzen einmal genau festgelegt war, machte das Ausmessen weiter keine Schwierigkeiten. Es wurden dann durch einen auf den

Film gelegten Glasmaßstab mit Millimetereinteilung nur die Abstände der scharfen Kante der Linien von der Marke bestimmt, was bis auf $^1/_{10}$ mm genau vorgenommen werden konnte. Es erwies sich als praktisch, den Film auf eine von unten beleuchtete Mattscheibe zu legen. Durch Einstellen verschiedener Helligkeit der Beleuchtungsquelle konnte selbst die schwächste Linie zur Auswertung herangezogen werden.

Die Entwicklung der Films geschah mit Rodinal, mit Wasser auf 1 : 15 verdünnt, 5—10 Minuten lang. Ein Variieren dieser Zeit war notwendig, um möglichst auch die Probeaufnahmen zur Verwertung benutzen zu können. Die Films waren einseitig doppelt gegossene Röntgenfilms, die von der Agfa in der richtigen Größe (9 · 170 qmm) geliefert wurden.

Die Silber-Kupferlegierungen stammen von **W. C. Heraeus**-Hanau, die Blei-Magnesiumlegierungen stellte Herr Geh.-Rat Prof. Dr. **G. Tammann**-Göttingen^1) zur Verfügung. Einige Blei-Magnesiumlegierungen sowie die Zinn-Magnesiumlegierungen ließ Herr Dr. **G. Masing**^{1}) in der metallographischen Abteilung des physikalisch-chemischen Laboratoriums der Siemens & Halske A.-G. herstellen.

IV. Besprechung und Untersuchung der einzelnen Legierungen und Diskussion der Ergebnisse.

1. Silber–Kupfer.

Die Legierungen Silber-Kupfer sollten als ein Beispiel für diesen Fall, daß die Zustandsdiagramme auf keine Verbindungen und Mischkristalle^2) hinweisen, untersucht werden.

Das System Silber-Kupfer ist seit langer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen. Als erster beschäftigte sich **Levol**^{3}) mit ihm. Er stellte das Vorhandensein einer Verbindung Ag_3Cu_2 fest. **Osmond**^{4}) dagegen fand, daß sich aus Silber-Kupferlegierungen die genannte Verbindung nicht ausscheiden könne. Auf mikroskopischem Wege mit sehr starken Vergrößerungen

---

1) Beiden genannten Herren sei auch an dieser Stelle für ihr großes Entgegenkommen vielmals gedankt.

2) Von einer geringen, nur wenige Prozent betragenden Mischbarkeit kann hier abgesehen werden.

3) **Levol**, Ann. chim. et phys. **36**. S. 193. 1852.

4) J. **Osmond**, Compt. rend. **124**. S. 1094, 1234. 1897.

gelang es ihm, zu zeigen, daß Legierungen von der der Formel Ag_3Cu_2 entsprechenden Zusammensetzung aus 2 Stoffen aufgebaut sind, welche eutektische Struktur zeigen. Außerdem untersuchte er die Löslichkeit der einen Komponente in der anderen. Mit Hilfe des Mikroskopes kam er zu dem Schluß, daß eine wechselseitige Löslichkeit im festen Zustande (d. h. Mischkristalle) bei Gehalten über 1 Proz. Kupfer bzw. Silber nicht mehr anzunehmen ist. Heycock und Neville¹) stellten zum ersten Male das Zustandsdiagramm auf. Leider berücksichtigten sie hauptsächlich nur den Beginn der Erstarrung. Dadurch haben sie über das Vorhandensein von Mischkristallen keine Angaben machen können. Auch die Lage der eutektischen Horizontalen ist bei ihnen ungenau und unvollständig festgestellt worden, so daß ihr Diagramm keinen besonderen Wert besitzt.

Eine viel vollkommenere Arbeit lieferten Friedrich und Leroux²); das von ihnen aufgestellte Zustandsdiagramm ist noch heute das maßgebende. Eine kleine Verbesserung brachten die Untersuchungen von v. Lepkowski³) und Kurnakow, Puschin und Senkowski⁴), welche, teils durch stundenlanges Tempern, teils durch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, die Löslichkeit von Silber in Kupfer bis zu 3,6 Atomprozenten feststellten. Diese Kenntnis erklärt auch eine Ungenauigkeit der Friedrich-Lerouxschen Untersuchungen. Schon Bornemann⁵) hatte darauf hingewiesen, daß die eutektische Horizontale nach der Seite des Kupfers zu weit gezogen schien.

In dieser vollständigen Form sei das Diagramm (Fig. 4) im folgenden kurz erläutert. Es sind zwei Kristallarten zu unterscheiden. Die Kristallart I ist eine Mischkristallreihe von wenigen Prozenten Silber in Kupfer (bei 3,6 Proz. Ag ge-

---

1) Ch. Th. Heycock und F. H. Neville, Phil. Trans. 189. A. S. 25. 1897.

2) K. Friedrich und A. Leroux, Metallurgie 4. S. 297. 1907.

3) W. v. Lepkowski, Zeitschr. f. anorg. Chem. 59. S. 289. 1908.

4) N. Kurnakow, N. Puschin und M. Senkowski, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 42. Chem. T. S. 733. 1910; Zeitschr. f. anorg. Chem. 68. S. 123. 1910.

5) K. Bornemann, Die binären Metallegierungen. W. Knapp, Halle 1909. Teil I.

sättigt).[1]) Kristallart II ist ebenfalls eine Mischkristallreihe von Kupfer in Silber (bei 9,7 Proz. Cu gesättigt, α-Kristall). In dem Zwischengebiet sind beide Arten vorhanden. Bei 40 Proz. Cu liegt der eutektische Punkt.

Von dem Vorhandensein einer Verbindung Ag_3Cu_2 ist nichts zu merken, da sich keine Andeutung eines Maximums der Erstarrungskurve findet. Damit ist Levols Ansicht, soweit die thermische und mikroskopische Untersuchung in Betracht kommen, widerlegt. Es sei schon hier vorweggenommen, daß die röntgenographischen Untersuchungen ebenfalls eine Widerlegung der Behauptung Levols ergeben haben.

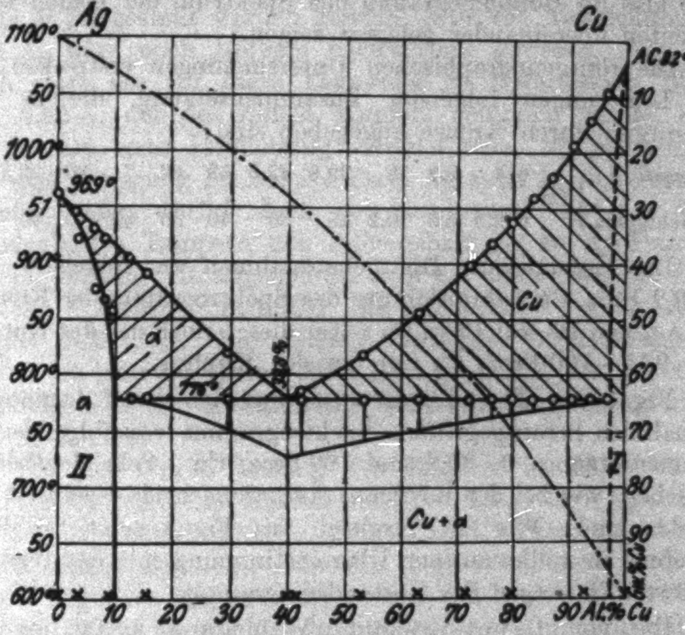


Fig. 4.

In kristallographischer Hinsicht ist die Struktur der Komponenten bekannt. Beide besitzen ein flächenzentriertes, kubisches Gitter mit den Kanten $a_{Cu} = 3{,}61$ Å.[2]) und $a_{Ag} = 4{,}06$ Å.[3]) Es war also die Struktur der Mischkristalle und der Legierungen der Mischungslücke zu untersuchen. Von vornherein war klar, daß der eutektische Punkt in röntgenographischer Hinsicht keine besondere Bedeutung hat. Er gibt nur die Konzentration und Temperatur der bei Abkühlung am längsten flüssig bleibenden Schmelze an, die in fester Form allerdings ein charakteristisches Aussehen hat. Sie bleibt aber trotzdem ein mechanisches Gemisch der beiden Komponenten; muß also im Röntgenogramm das Spektrum der beiden Komponenten übereinander gelagert zeigen.

---

[1]) In der Figur nachträglich angedeutet und daher noch mit Cu bezeichnet.

[2]) W. L. Bragg, Phil. Mag. 28. S. 355. 1914.

[3]) L. Vegard, Phil. Mag. 31. S. 83. 1916.

Die röntgenographischen Untersuchungen erstrecken sich auf Legierungen folgender Zusammensetzung, die in dem Diagramm durch Kreuze angegeben sind:

Atomproz.	Cu	0	4	9,2	16	39,8	42,3	53	63	71	80	93,5	100
Gewichtsproz.		0	2,5	5,5	10,2	28	30	40	50	60	70	90	100

Das Ergebnis der Röntgenaufnahmen war folgendes: Von 0—9,2 Proz. Cu zeigte sich nur das Spektrogramm der Kristalle des Ag, von 16—80 Proz. Cu außer diesen noch das des Kupfers, von 93,5—100 Proz. Cu nur das des Kupfers.

Fig. 5 auf Tafel I zeigt drei, aus den zwölf Legierungsaufnahmen herausgegriffene Spektrogramme von folgender Zusammensetzung: 0, 39,8 und 100 Proz. Cu. Sehr deutlich ist zu sehen, wie bei der mittleren Aufnahme beide Spektren vorhanden sind. Wie ein Vergleich mit Fig. 4 zeigt, ist dieses Ergebnis in vollkommener Übereinstimmung mit den oben erläuterten Aussagen des Zustandsdiagramms.

Die von Levol erwähnte Verbindung Ag_3Cu_2 ist also durch die röntgenographische Untersuchung als nicht bestehend widerlegt, denn die mittlere Aufnahme in Fig. 5 mit 39,8 Atomproz. Cu, entsprechend der angeblichen Verbindung Ag_3Cu_2, zeigt keine Linien eines eigenen Spektrums, sondern das übereinander gelagerte der beiden Komponenten wie die anderen Spektrogramme von 16—80 Proz. Cu.

Die kleinen Gebiete der Mischkristallbildung von 0—9,7 und 96,4—100 Proz. Cu geben keine günstige Gelegenheit zu Untersuchungen über Mischkristalle. Dennoch wurde versucht, das Vegardsche Additivitätsgesetz auf seine Gültigkeit zu prüfen. In der Tab. 1 sind die nach dem Gesetz berechneten und die beobachteten Werte der Gitterkonstanten *a* für 5 Konzentrationen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Atomprozent Cu	0	4	9,2	96,4	100
a (berechnet) . . .	4,06	4,04	4,017	3,62	3,61 Å.
a (beobachtet) . .	4,06	4,05	4,03	3,61	3,61 Å.

Der berechnete Wert für 96,4 Proz. Cu, nämlich 3,62 Å., liegt dem des reinen Kupfers (3,61 Å.) sehr nahe. Trotzdem hätte er festgestellt werden können, denn die Abweichung von 0,01 Å. wäre noch bequem nachweisbar gewesen. Daß aber doch statt des für diese Legierung zu erwartenden Wertes von 3,62 Å. der des reinen Kupfers gefunden wurde, dafür ist die Art ihrer Herstellung verantwortlich zu machen, die nur eine Sättigung bis etwa 1 Proz. Ag statt bis 3,6 Proz. Ag geliefert haben dürfte; denn von Lepkowski hat nur durch stundenlanges Tempern den Silbergehalt bis zu 3,6 Proz. Ag treiben können. Im allgemeinen wird die oben erwähnte Beobachtung Osmonds zutreffen, das nicht über 1 Proz. Ag in Kupfer gelöst ist. Die dadurch bedingte Vergrößerung des Gitters ist aber zu gering (0,07 Proz.), als daß sie, durch die Inhomogenität der Mischkristalle verdeckt, noch nachgewiesen werden könnte.

Von den durch Lösung des Kupfers in Silber bis zu 9,2 Proz. Cu gebildeten Mischkristallen verlangt das Vegardsche Gesetz eine Gitterkonstante, die bis zu 1,1 Proz. von der des reinen Silbers abweicht. Die Tab. 1 gibt von zwei in diesem Gebiet liegenden Legierungen (4 und 9,2 Proz. Cu) die beobachteten Werte an, die sich in guter Übereinstimmung mit den berechneten befinden. Daß sie, hart an der Fehlergrenze liegend, beide etwas zu groß sind, entspricht den von Kirchner gemachten Beobachtungen an Kupfer-Goldmischkristallen und kann ebenfalls durch das größere Atomvolumen des Silbers begründet sein. Soweit also für das System Silber-Kupfer das Vegardsche Gesetz überhaupt in Betracht kommt, kann es als gültig angesehen werden.

Bei dieser Gelegenheit sei auch die Möglichkeit besprochen, durch röntgenographische Untersuchungen die Zusammensetzung einer Legierung, wie z. B. Silber-Kupfer quantitativ festzustellen. Es ist selbstverständlich, daß die auf dem Film befindlichen Linien eines Metalls eine um so größere Intensität besitzen, je mehr es in der Legierung vorhanden ist. Durch

Vergleich der Schwärzungen zweier entsprechenden Linien können dann Schlüsse auf die Konzentration gezogen werden. Die Intensitäten müssen aber vorher auf gleiche Bedingungen gebracht werden, da sie von dem Atomgewicht, dem reflektierenden Winkel $\vartheta/2$ und dem Abstand der Linie von der Legierung abhängen. Eine große Genauigkeit wird man aber dadurch nicht erreichen können. Die Bestimmung des Hafniumgehaltes einiger Zirkonmineralien[1]) auf röntgenspektroskopischem Wege, die auch auf der Intensitätsvergleichung zweier Linien des Spektrums beruht, konnte deshalb so gute Ergebnisse[2]) erzielen, weil der Vergleich nicht zwischen Linien des Hafniums und des Zirkons, sondern zwischen denen des Hafniums und beigemengten Tantals gezogen wurde. Die Menge des zugegebenen Tantals, dessen Atomgewicht dem des Hafniums sehr naheliegt, und dessen Linien sich daher dicht neben denen des Hafniums befinden, betrug 10 Proz., so daß der Intensitätsvergleich nur ein Verhältnis von 5:10 bzw. 2:10 feststellte. Bei röntgenographischen Untersuchungen von Legierungen kann diese Art, die Konzentration durch Beimengung eines anderen Metalles zu bestimmen, auch angewandt werden, dürfte aber doch nur geringe Erfolge erzielen.

2. Nickel-Kupfer.

Die Untersuchung des Systems Nickel-Kupfer wurde unternommen, um einen Überblick über die Struktur in Abhängigkeit von der Konzentration zu erhalten; dann aber auch, um einen event. Einblick in den Zusammenhang der magnetischen Eigenschaften mit der Kristallstruktur zu gewinnen.

Nickel und Kupfer bilden, wie von **Gürtler** und **Tammann**[3]), **Kurnakow** und **Zemczuzny**[4]) und **Tafel**[5]) festgestellt wurde, eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, wie aus dem Zustandsdiagramm in Fig. 6 ohne weiteres zu erkennen ist. Früher schon hat **Gautier**1) den ganzen Verlauf der Schmelzkurve aufgenommen, sie aber als aus zwei Zweigen bestehend gefunden, die sich bei ungefähr 50 Proz. Cu schneiden2), ein Resultat also, das die eben genannten späteren Messungen als falsch erwiesen. Das aus den Ergebnissen **Gautiers** gefolgerte Vorhandensein einer Verbindung CuNi wurde aber schon von **Guillet**3) durch seine Angaben über Mikrostruktur widerlegt. Alle neueren Untersuchungen, die eine lückenlose Mischbarkeit ergaben, decken sich vollkommen, so daß an

---

[1]) Vgl. D. **Coster**, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**. S. 344. 1923.

[2]) Der Hafniumgehalt betrug 5 bzw. 2 Proz.

[3]) W. **Gürtler** und G. **Tammann**, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**. S. 25. 1907.

[4]) N. S. **Kurnakow** und S. F. **Zemczuzny**, Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**. S. 151. 1907.

[5]) **Tafel**, Metallurgie **5**. S. 348. 1908.

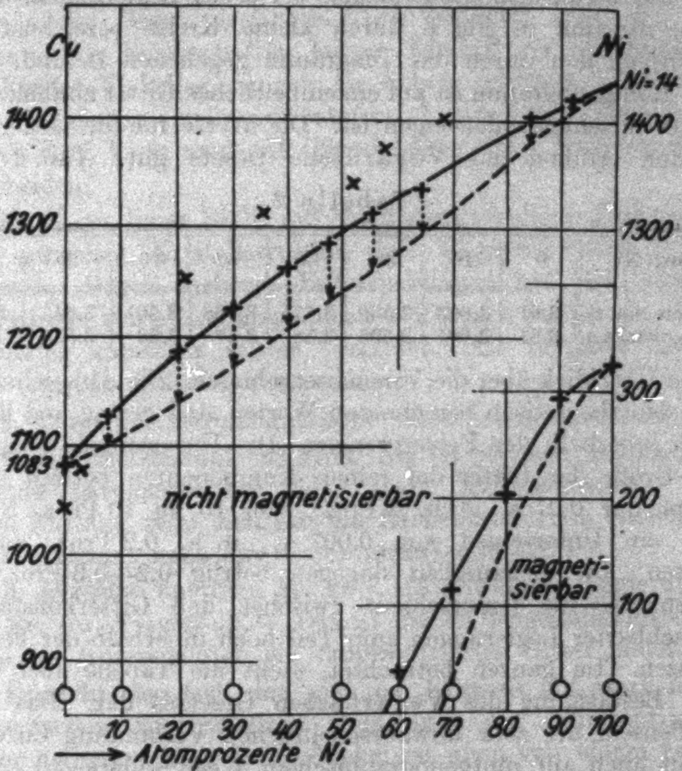


Fig. 6.

---

1) Gautier, Compt. rend. 123. S. 172. 1896; Bull. Soc. d'Encour. (5) 1. S. 1310. 1896.

2) Die liegenden Kreuze in Fig. 6 geben die von Gautier bestimmte Schmelzkurve an.

3) Guillet, Etude industrielle des alliages metall., S. 1097.

dem Ergebnisse nicht zu zweifeln ist. Bei diesen Arbeiten fehlt auch jedes Anzeichen für eine Verbindung CuNi. Die vollständige Mischbarkeit im festen Zustande ist vom strukturtheoretischen Standpunkte aus durchaus verständlich. Beide Komponenten bilden dasselbe flächenzentrierte kubische Gitter mit fast gleichen Kantenlängen $a_{\mathrm{Cu}} = 3{,}61$ Å.[1]) und $a_{\mathrm{Ni}} = 3{,}54$ Å.[2])

Die Strukturuntersuchungen der sechs Legierungen, deren Konzentration in Fig. 6 durch kleine Kreise bezeichnet ist, bestätigen den durch das Diagramm gegebenen Befund. Aus dem Röntgenogramm ist auf ein einheitliches Gitter zu schließen, wie es Mischkristallen eigen ist. Die Werte für die Gitterkonstanten erfüllen das Vegardsche Gesetz gut. Tab. 2 gibt einen Überblick über die Versuchsergebnisse. Die Abweichungen von den theoretisch berechneten Werten sind gering und liegen noch innerhalb der Fehlergrenzen. Die Unterschiede zwischen der Größe der Gitter der reinen Komponenten beträgt überhaupt nur 0,07 Å., d. h. 2 Proz., von 10 zu 10 Proz. Ni ist also ein Unterschied von 0,007 Å., d. h. 0,2 Proz. zu erwarten. Die Genauigkeit dagegen betrug 0,2—0,3 Proz. Es liegen also die Unterschiede zwischen den Gitterkonstanten benachbarter Legierungen zum Teil noch innerhalb der Fehlergrenzen. Im ganzen betrachtet, stellt die Tabelle aber doch eine Bestätigung des Vegardschen Gesetzes dar. Das Vorhandensein der sehr unwahrscheinlichen Verbindung CuNi ist damit auch auf röntgenographischem Wege widerlegt.

Tabelle 2.

Proz. Ni	0	10	30	50	60	70	90	100
a (berechnet)	3,61	3,603	3,589	3,575	3,568	3,561	3,545	3,540
a (beobacht.)	3,61	3,605	3,595	3,58	3,57	3,56	3,535	3,54

Fig. 7 auf Taf. I zeigt vier Aufnahmen von Legierungen, welche die Änderung der Gitterkonstanten mit der Konzentration gut sichtbar machen. Mit zunehmendem Nickelgehalt wird die Gitterkonstante a kleiner, der Winkel ϑ auf Grund der Gleichung $n\lambda = 2d \sin \vartheta/2$ größer; die Streifen rücken also nach außen (rechts). Diese Änderung ist deutlich zu sehen, besonders an den weiter rechts liegenden Streifen.

---

[1]) W. L. Bragg, a. a. O.

[2]) A. Hull, Phys. Rev. 17. S. 580. 1921; H. Bohlin, a. a. O.

In das Zustandsdiagramm ist auch die Kurve des Übergangs in den magnetischen Zustand eingezeichnet, welchen die Legierungen beim Abkühlen erfahren. Bei Zimmertemperatur liegt sie zwischen 50 und 60 Proz. Ni. Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, besteht zwischen den magnetisierbaren Legierungen (von 60—100 Proz. Ni) und den unmagnetisierbaren (von 0—50 Proz. Ni) kein anderer Unterschied als der durch das Vegardsche Gesetz bedingte. Das bedeutet also, daß die magnetischen Eigenschaften keinen Einfluß auf die Struktur der Kupfer-Nickellegierungen zu haben scheinen. Inwieweit diese Folgerung auch auf andere Legierungen ausgedehnt werden darf, kann man auf Grund dieses einen Beispiels nicht entscheiden.

Es sei an dieser Stelle auf einen merkwürdigen Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Magnetisierbarkeit hingewiesen. Durch mehrere Untersuchungen hat sich gezeigt, daß sich bei stark ferromagnetischen Körpern immer ein raumzentriertes kubisches Gitter vorfindet. Als Beispiele hierfür seien folgende Feststellungen genannt:

1. Das stark ferromagnetische Eisen ist raumzentriert.[1])

2. Ein Nickelstahl (25 Proz. Ni) ist je nach Behandlung schwach paramagnetisch oder stark ferromagnetisch. Im ersten Zustand zeigt sich nur ein flächenzentriertes Gitter, im zweiten kommt noch ein raumzentriertes hinzu.[2])

3. Dasselbe hat man bei zwei Häuslerschen Legierungen (Al, Mn, Cu) festgestellt.[3]) Das ist um so bemerkenswerter, da keine der Komponenten ein raumzentriertes Gitter bildet.

Es steht also fest, daß man bei Körpern mit stark ferromagnetischen Eigenschaften stets auch ein raumzentriertes Gitter gefunden hat. Beim Nickel ist aber von einem raumzentrierten Gitter nichts zu bemerken. Dafür, daß Nickel vielleicht doch auch ein raumzentriertes Gitter bilden kann, spricht das Ergebnis der ersten röntgenographischen Untersuchung von Hull.[4]) Dieser schrieb dem Nickel zuerst ein raumzentriertes Gitter zu, gab aber in einer späteren Ver-

---

1) **A. Westgren**, a. a. O.

2) **F. Kirchner**, a. a. O.

3) **F. T. S. Young**, Phil. Mag. **46**. S. 291. 1923.

4) **A. Hull**, Phys. Rev. **10**. S. 692. 1917.

öffentlichung[1]) das Gitter als flächenzentriert an, wie es Bohlin auch gefunden hatte. Er teilte noch mit, daß er „seine früheren Angaben nicht mehr nachprüfen könne, daß die raumzentrierte Form aber, falls sie bestehe, nicht unter gewöhnlichen Bedingungen der Herstellung erscheine". Der raumzentrierte Anteil kann vielleicht so gering sein, daß er der röntgenographischen Untersuchung entgeht.

Inwieweit sich aus den genannten Tatsachen der Schluß ziehen läßt, daß jeder Ferromagnetismus mit einem raumzentrierten Gitter verbunden sein muß, ist nicht zu entscheiden. Dazu müßte noch weiteres Beobachtungsmaterial vorliegen.

3. Blei-Magnesium und Zinn-Magnesium.

Die Systeme Blei-Magnesium und Zinn-Magnesium wurden untersucht, weil sie keine Löslichkeit im festen Zustande zeigen, dafür aber je eine Verbindung ($PbMg_2$ und $SnMg_2$) aufweisen.

Die Aufstellung des Zustandsdiagramms von Blei-Magnesium geschah durch Grube[2]) und Kurnakow und Stepanow.[3]) Die Resultate beider Arbeiten stimmen sehr gut überein; doch ist die erste als die vollständigere allgemein maßgebend.[4]) Fig. 8 gibt über dieses System genauen Aufschluß. Es sind keine Anzeichen für das Vorhandensein von Mischkristallen sichtbar; die eutektischen Horizontalen sind in der theoretisch geforderten Länge beobachtet worden. Bei fast genau 66 Atomprozenten Mg befindet sich ein Maximum, das auf die Verbindung $PbMg_2$ hindeutet. Diese Verbindung ist von Grube genau untersucht worden; sie zeichnet sich durch sehr große Angreifbarkeit durch Wasser aus. Schon die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft genügt, um sie in ein schwarzes Pulver ($PbO \cdot 2MgO, 3H_2O$) zu verwandeln. Liegt die Verbindung in Pulverform vor, so genügen zu dieser Umsetzung schon 10—20 Minuten. Diese Eigenschaft der Verbindung beeinflußt auch das Verhalten aller übrigen Konzentrationen dieses Systems. Alle Legierungen, die $PbMg_2$ primär ausgeschieden enthalten, werden von Luftfeuchtigkeit leicht an-

---

1) A. Hull, Phys. Rev. 17. S. 580. 1921.

2) G. Grube, Zeitschr. f. anorg. Chem. 44. S. 117. 1905.

3) N. S. Kurnakow und N. J. Stepanow, Zeitschr. f. anorg. Chem. 46. S. 177. 1905.

4) S. K. Bornemann, a. a. O.

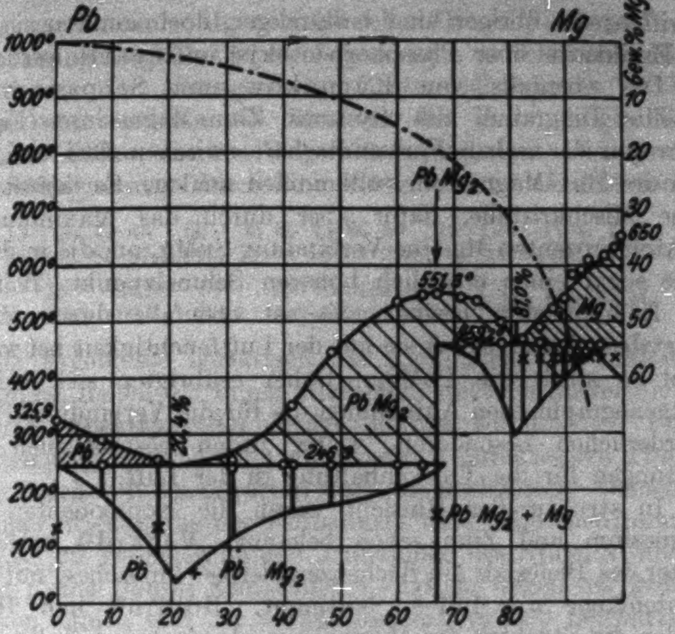

Pb
Mg
Gew.% Mg
1000°
900°
800°
700°
600°
500°
400°
325,9
300°
200°
100°
0°
10
20
30
40
50
60
650
Pb Mg$_2$
551,8°
81,0%
Mg
20,4%
Pb Mg$_2$
246,3°
Pb
Pb Mg$_2$ + Mg
Pb + Pb Mg$_2$
0
10
20
30
40
50
60
70
80

Fig. 8.

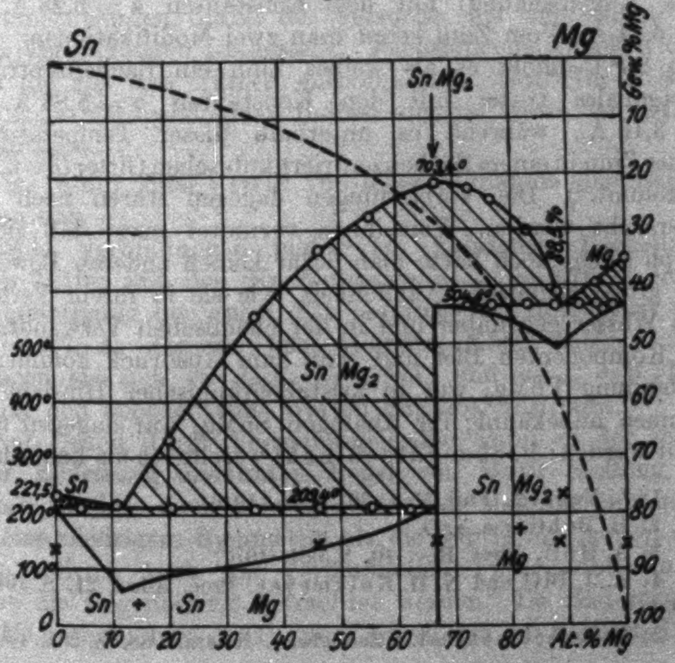

Sn
Mg
Gew.% Mg
Sn Mg$_2$
703,4°
38,4%
Mg
504,6°
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
500°
400°
300°
221,5
200°
100°
0
Sn
Sn Mg$_2$
203,4°
Sn Mg$_2$ + Mg
Sn + Sn Mg$_2$
0
10
20
30
40
50
60
70
80
At.% Mg

Fig. 9.

gegriffen; die übrigen sind beständiger, doch mußten sie stet im Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt werden.

Das ebenfalls von Kurnakow und Stepanow auf gestellte Diagramm des Systems Zinn-Magnesium (Fig. 9) ist wegen der nahen Verwandtschaft zwischen Blei und Zinn dem des Blei-Magnesium vollkommen analog. Es deutet auch keine Mischkristalle, dafür aber durch das Maximum be 66 Atomprozenten Mg eine Verbindung $SnMg_2$ an, die in diesem Falle sogar einen erheblich höheren Schmelzpunkt (795°) al die Komponenten besitzt. Sie ist ebenfalls durch Wasser zersetzbar, doch reagiert sie mit der Luftfeuchtigkeit bei weitem nicht so stark wie $PbMg_2$. Daher erübrigten sich bei den röntgenographischen Aufnahmen die für die Verbindung $PbMg_2$ erforderlichen besonderen, weiter unten besprochenen Vorrichtungen für die Trockenhaltung in der Luft.

In struktureller Hinsicht waren die Komponenten Blei, Magnesium und Zinn schon bekannt. Vegard1) hatte das Gitter des Bleies als ein flächenzentriertes, kubisches, mit einer Kantenlänge $a = 4{,}91$ Å. bestimmt. Bohlin2) und Hull3) fanden die Struktur des Magnesiums als ein hexagonales (dichteste Kugelpackung) mit den Konstanten $a = 3{,}23$ Å. und $c = 5{,}24$ Å. Vom Zinn kennt man zwei Modifikationen. Oberhalb 20° C bildet es als weißes Zinn ein flächenzentriertes, tetragonales Gitter mit den Konstanten $a = 5{,}83$ Å. und $c = 3{,}16$ Å., während es unterhalb dieser Temperatur als graues Zinn in einem flächenzentriert kubischen Gitter ($a = 6{,}46$ Å.) vorkommt.4) Die Verbindungen dagegen waren noch nicht untersucht worden. Von ihnen vermutet man, daß sie isomorph seien; doch hatte man dafür keinen anderen Beweis als ihre große chemische Ähnlichkeit, wie sie in ihrem Verhalten dem Wasser gegenüber und in der chemischen Verwandtschaft der Komponenten Blei und Zinn zum Ausdruck kommt. Die Verbindung $PbMg_2$ war in kristallographischer Hinsicht vollkommen unbekannt; ihr Analogon $SnMg_2$ war dagegen untersucht worden: P. Ssuschtschinski5) stellte es als kubisch fest.

---

1) L. Vegard, Phil. Mag. 32. S. 65. 1916.

2) H. Bohlin, a. a. O.

3) A. Hull, Phys. Rev. 10. S. 661. 1917.

4) A. J. Bijl und N. H. Kolkmeyer, Proc. Amst. 21. S. 494, 501 1919.

5) P. Ssuschtschinski, Zeitschr. f. Kristall. 38. S. 265. 1903.

Es war nun in röntgenographischer Hinsicht erstens durch Untersuchung möglichst vieler Legierungen verschiedener Konzentrationen die Aussagen des Zustandsdiagramms zu bestätigen und zweitens die Struktur der Verbindungen festzustellen. Daher wurden folgende Legierungen, die in den Zustandsdiagrammen durch Kreuze bezeichnet sind, untersucht:

0	2,5	19	35	40	45	50	55	65	75	80	90	100	Gew.-Proz.	Mg von Pb-Mg
0	18,5	66,6	82	85	87,5	89,5	91	94	96	97	99,5	100	Atomproz.	

0	15	29,05	61	100	Gewichtsproz.	Mg von Sn-Mg
0	46,5	66,5	88,5	100	Atomproz.	

Die Ergebnisse bestätigen die Richtigkeit der Zustandsdiagramme, indem die Films tatsächlich stets ein übereinandergelagertes Spektrum der beiden jeweils vorhandenen Komponenten zeigen. Auch die untersuchten eutektischen Punkte erweisen sich, wie zu erwarten war, als mechanische Gemenge. Von einer Wiedergabe der Aufnahmen wird abgesehen; einmal zeigen sie im Vergleich zu den Aufnahmen des Systems Silber-Kupfer nichts Neues; zum anderen sind sie wegen der großen Zahl von Linien und der verhältnismäßig großen Schwärzung des ganzen Films hierzu ungeeignet.

Ferner wurden durch die Versuche, die Strukturen der beiden Verbindungen festgestellt. Nachstehende Tabellen enthalten die aus den Filmen entnommenen Werte für l, $\vartheta/2$, $\sin \vartheta/2$, die dazugehörenden Indizes und die Werte der Gitterkonstanten a.

Fig. 10 auf Tafel I stellt von jeder Aufnahme eine Reproduktion dar.

Beide Verbindungen bilden ein kubisches, flächenzentriertes Gitter mit den Kantenlängen $a_{\mathrm{PbMg}_2} = 6{,}76$ Å. (nach Berücksichtigung der auf S. 271 besprochenen Korrektur) und $a_{\mathrm{SnMg}_2} = 6{,}75$ Å. Aus den Dichten ($PbMg_2$: 5,542; $SnMg_2$: 3,591) berechnen sie sich zu $a_{\mathrm{PbMg}_2} = 6{,}75$ Å. und $a_{\mathrm{SnMg}_2} = 6{,}77$ Å, was mit den beobachteten Werten gut übereinstimmt.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse kann zu der schon in der Einleitung erwähnten Regel von Bain Stellung genommen werden, nach der die Gitter der Metallverbindungen stets eine niedrigere Symmetrie als die der Komponenten aufweisen sollen. Auch die Verbindungen $PbMg_2$ und $SnMg_2$ können als Gegenbeweis betrachtet werden. Da Blei regulär, aber Magnesium hexagonal und Zinn in der bei höherer Tem-

Tabelle 3.

$PbMg_2$.

l	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	hkl	a	Bemerkungen
31,6	11,25	0,195	111	6,84	
36,6	13,05	0,226	002	6,81	
39,6	14,1	0,2435	111(β)	4,945	Linie des Bleis
43,9	15,6	0,269	111	4,955	
46,6	16,6	0,286	022(β)	6,86	
50,6	18,03	0,310	002	4,96	Linie des Bleis
52,2	18,6	0,3185	022	6,84	
55,3	19,7	0,337	113(β)	6,84	
61,6	21,9	0,373	113	6,845	
64,3	22,9	0,389	222	6,855	
74,3	26,5	0,446	133(β)	6,79	
75,3	26,8	0,451	004	6,83	
82,9	29,5	0,492	133	6,825	
85,4	30,4	0,5065	024	6,80	
94,4	33,6	0,553	224	6,825	
101,0	36,0	0,588	333 115	6,805	
118,0	42,1	0,670	135	6,805	

Tabelle 4.

$SnMg_2$.

l	$\vartheta/2$	$\sin \vartheta/2$	hkl	a	Bemerkungen
32,4	11,55	0,2005	111	6,65	
37,2	13,27	0,229	002	6,72	Linien liegen etwas schräg
47,2	16,83	0,2895	022(β)	6,79	
52,6	18,75	0,3215	022	6,77	
55,7	19,85	0,340	113(β)	6,78	
62,2	22,2	0,378	113	6,75	
64,2	22,9	0,389	222	6,85	Linie sehr schlecht auszumessen
68,2	24,3	0,411	004(β)	6,76	
76,1	27,1	0,456	004	6,75	
84,0	29,95	0,4995	133	6,72	
86,3	30,75	0,511	024	6,74	
90,8	32,35	0,535	333 115 β	6,75	
95,4	34,0	0,559	224	6,75	
102,3	36,5	0,595	333 115	6,73	
113,2	40,4	0,643	044	6,77	
119,3	42,55	0,676	135	6,75	
129,8	46,3	0,723	026	6,75	
135,8	48,4	0,759	226	6,74	
146,4	52,2	0,790	444	6,76	
152,9	54,5	0,815	155	6,75	
164,4	58,6	0,853	246	6,76	
171,4	61,1	0,875	355	6,76	

peratur beständigeren Form tetragonal kristallisieren, wäre für die Verbindungen eine dieser letzten Strukturen zu erwarten. Sie sind aber beide regulär. Um über die Struktur von Verbindungen auf Grund der ihrer Komponenten Voraussagungen machen zu können, muß erst reicheres Material vorliegen.

Auch Becker und Ebert glauben, aus ihren Ergebnissen einen Schluß bezüglich der Metallverbindungen ziehen zu können; sie behaupten, daß sich die Metalloide durch kleine Elementarparallelepipede mit nur einem Molekül auszeichnen. Auch hier wiedersprechen obige Versuche ihrer Annahme; da zu jedem Parallelepiped vier Moleküle zählen. Desgleichen ist ihre Annahme, daß die Metallverbindungen „kleine" Gitterkonstanten besitzen, unsicher, denn ein Würfel von der Kantenlänge $a = 6{,}77$ Å. ragt über den Durchschnitt der für Metalle gefundenen Kantenlängen hinaus.

Auf einige, durch die sehr schnell zerfallenden Legierungen hervorgerufene experimentelle Schwierigkeiten muß hier noch näher eingegangen werden. Bei der Methode Bohlin ist es bekanntlich notwendig, der zu untersuchenden Substanz eine ganz bestimmte, für die Kammer passende feste Form, in diesem Falle 2 · 15 qmm Fläche bei beliebiger Dicke zu geben. Außerdem muß die Fläche — darauf beruht überhaupt diese Methode — eine gleiche Krümmung wie der Mantel der Kammer (s. Einleitung) besitzen. Auch in diesem Falle wurden die Legierungen erst gepulvert und dann in die gewünschte Form gepreßt. Durch äußerst schnelles Arbeiten ließ sich die dazu notwendige Zeit auf ein Minimum beschränken. Der körnige, spröde Block der Verbindung $PbMg_2$ — diese und die sie primär ausgeschieden enthaltenden Legierungen kommen hierfür hauptsächlich in Betracht — wurde mit einer guten Stahlfeile bearbeitet und die abfallenden Späne, alle $^1/_2$ Minuten in einem durch Phosphorpentoxyd trocken gehaltenen Exsikkator geschüttet. War eine genügend große Menge Pulver, etwa 5—10 g zusammen, so wurde es schnell in die Form geschüttet und hydraulisch auf 100 Atmosphären gepreßt. Das fertige Plättchen wurde dann sofort in die Kammer, die schon einen Film enthielt, eingesetzt.

Während der Aufnahmen, die mehrere Stunden dauerten, mußte auf das Sorgfältigste jede Feuchtigkeit von der Substanz ferngehalten werden. Dies geschah durch zwei Schalen mit Phosphorpentoxyd. Eine kleine wurde in die Kammer, deren Deckel besonders fest geschlossen wurde, hineingesetzt; die zweite, etwas größere, wurde dicht neben die Kammer, aber auch noch unter den schützenden Pappverschluß gestellt. Zu diesem Zwecke war es nötig, diese Aufnahmen mit nur einer Kammer zu machen. An Stelle der zweiten Kammer stand das soeben erwähnte Trockengefäß. Die Luftfeuchtigkeit wurde durch diese Vorsichtsmaßregeln so vollständig ferngehalten, daß das kleinere innere Trockengefäß nach vier Stunden noch immer reichlich ganz trockenes Phosphorpentoxyd enthielt. Trotzdem war das gepreßte Plättchen stets mehr oder minder zerfallen, oft hielt es nur ein bis eineinhalb Stunden im brauchbaren Zustande in seiner Lage fest. Es kam also bei diesen Aufnahmen sehr darauf an, in möglichst kurzer Zeit möglichst große Intensitäten in die Kammer zu schicken. Deshalb wurde die Röhre für diese Fälle mit rund 1 KW. (18 KV., 55 Milliamp.) betrieben. Von einer Verbreiterung des Spaltes, die auch eine kürzere Belichtungszeit gestattet hätte, wurde aber doch abgesehen; denn da viele Interferenzlinien zu erwarten waren, wären dann die auch breiter gewordenen Linien zum Teil ineinander übergegangen und hätten die Deutung sehr erschwert. Auf diese Weise gelang es, nach etwa sechs Versuchen mit einer Belichtungszeit von 2 Stunden eine gute, brauchbare Aufnahme zu erzielen.

Wegen dieser Schwierigkeiten wurde nach mehreren vergeblichen Versuchen von einer Untersuchung der zwischen 18,5 und 82 Atomprozenten Mg liegenden Legierungen, welche die Verbindung $PbMg_2$ primär abgeschieden enthalten, abgesehen. Es genügte vollkommen, wenigstens eine gute Aufnahme der reinen Verbindung erhalten zu haben. Prinzipiell Neues hätten die anderen Aufnahmen auch nicht bringen können.

Die große Trockenheit in der Kammer hatte aber einen ungünstigen Einfluß auf die Filme. Diese warfen sich und zogen sich so zusammen, daß die Hauptbedingung der Bohlinschen Methode, Film und Substanz auf einem Zylindermantel, nicht erfüllt und eine Auswertung der Linien, die dann auch sehr gekrümmt und unscharf waren, nicht möglich war. Durch besonders angebrachte Haltebänder aus Messing, die den Film in seiner normalen vorschriftsmäßigen Lage festhielten, konnte dieser Fehler ausgeschaltet werden. Eine Verkürzung des Films war dagegen nicht zu verhindern und mußte durch besondere Versuche für die Berechnung der Struktur korrigiert werden. Ein trotzdem noch vorhandener kleiner Fehler von 0,88 Proz. wurde auf Grund der auf dem Film vorhandenen Linien des Bleies ausgeschaltet. Um scharfe Kanten der Linien zu erhalten, durfte sich der Film während der Aufnahme nicht verschieben; es mußte daher so lange mit dem Beginn der Aufnahme gewartet werden, bis der Film die durch die Trockenheit der Luft verursachte Verkürzung restlos vollzogen hatte. Es zeigte sich, daß eine halbe Stunde hierzu genügte. Diese Verzögerung im Beginn der eigentlichen Aufnahme wirkte natürlich wiederum günstig im Sinne des Zerfalls der Verbindung $PbMg_2$, durfte aber nicht erheblich unterschritten werden. Wie schon erwähnt, waren die beschriebenen Vorsichtsmaßregeln bei Untersuchungen der Verbindung $SnMg_2$ nicht notwendig; vielmehr genügte zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit ein kleines Schälchen mit einigen Körnern Calciumchlorid vollkommen.

IV. Zusammenfassung und Schluß.

1. Es wurde die Methode Bohlin-Seemann zu Strukturuntersuchungen von Legierungen angewandt und ihre Vorzüge und Nachteile gegenüber anderen Methoden festgestellt.

2. Durch Untersuchung der Legierungen Silber-Kupfer, Blei-Magnesium, Zinn-Magnesium und Kupfer-Nickel wurden die Aussagen der Zustandsdiagramme bestätigt; die von einigen Forschern gefundenen Verbindungen Ag_3Cu_2 und NiCu wurden als nicht bestehend festgestellt.

3. Das Vegardsche Additivitätsgesetz, die Gitterkonstanten von Mischkristallen betreffend, wurde für die Systeme Silber-Kupfer und Kupfer-Nickel gültig gefunden.

4. Es wurde die Struktur der Verbindungen $PbMg_2$ und $SnMg_2$ als regulär flächenzentriert festgestellt und dadurch Bains Regel, nach der die Gitter der Metallverbindungen stets eine niedrigere Symmetrie als die der Komponenten aufweisen sollen, als nicht allgemein gültig widerlegt.

Die vorliegende Arbeit wurde von April 1921 bis November 1923 im hiesigen Physikalischen Institut ausgeführt.

Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. F. Krüger, für die Anregung zu dieser Arbeit und die unermüdliche Unterstützung in ihrem Verlauf meinen ergebensten Dank zu sagen. Die Hrn. Privatdozent Dr. O. Reinkober und Dr. O. von Auwers haben für meine Arbeit viel Interesse gehabt. Für ihre Förderung durch Rat und Tat danke ich ihnen ebenfalls.

Die benutzte Radio-Silex-Apparatur ist aus Mitteln der Notgemeinschaft, die Herrn Professor Krüger bewilligt waren, angeschafft.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 5. Mai 1925.)

3. *Prüfung von D-Leuchten, das von einem nahezu parallelen Elektronenbündel angeregt ist, auf Polarisation;*

von W. Kossel und C. Gerthsen.

A. Fragestellung.

Von der Lichterregung durch Elektronenstoß ist die energetische Seite, bei der man einfach mit den Termbeträgen zu tun hat, wohl bekannt. Es fehlt aber jede nähere Kenntnis über die Art und den Ablauf des Vorganges, der die Energie von dem fremden auf das Atomelektron überträgt. Die Ausschaltung aller Vorgänge, die nicht in einer nach der Quantentheorie zulässigen Situation beider Elektronen endigen, scheint klassische Behandlung auszuschließen und die Entdeckung Ramsauers scheint unmittelbar am Schicksal fremder Elektronen zu zeigen, daß ihre Wechselwirkung mit den Atomelektronen anders ist, als man klassisch erwarten sollte. Um nun etwas Weiteres zu erfahren, haben wir uns die Frage gestellt, ob in der Emission, die einem ganz einfachen Anregungsvorgange folgt, irgendeine „Erinnerung" an die Richtung vorhanden ist, aus der das stoßende Elektron kam, ob das von einem parallelen Elektronenbündel angeregte Licht eine merkliche Polarisation zeigt, deren Richtung von der Richtung des Bündels abhängt. Soweit uns bekannt ist, sind hierüber noch keine Versuche angestellt worden. Die bekannte Polarisation der Röntgenbremsstrahlung darf unmittelbar auf die Bewegung der fremden Elektronen selbst zurückgeführt werden; das Fehlen der Polarisation in der Eigenstrahlung der Antikathode betrifft einen verwickelten Prozeß, bei dem die Bewegung eines anderen Elektrons, als des unmittelbar „getroffenen" und entfernten die Energie für die Ausstrahlung liefert. Am ehesten ist solche Erinnerung zu vermuten, wenn man lediglich ein Elektron durch den Stoß um eine Quantenstufe hebt und unmittelbar zurückfallen läßt: also bei der Anregung von Resonanzlinien. Wir wählten zunächst die *D*-Linie des Natriums. Im Vergleich mit der Quecksilberlinie 2537 Å.-E. hat sie zwar die Nachteile verwickelterer Struktur und längerer Lebensdauer, aber die Vorzüge, daß man die Vorgänge stets sichtbar vor sich hat und in einem großen Spannungsbereich nur das Licht der einen gewollten Linie beobachtet. Aus der Tafel der Anregespannungen in folgender Tabelle ist zu entnehmen, daß der einfache *D*-Anregungsvorgang über einen Bereich von mehr als 1 Volt allein bleibt. Die dann neu auftretenden Linien[1]) sind sämtlich unsichtbar (eingeklammert), erst 2 Volt über der Anregespannung der *D*-Linie kommt anderes sichtbares Licht hinzu.

Volt	Term	Termfolgen	Wellenlängen
2,095	$2p$	$2p \rightarrow 1s$	5890
3,16	$2s$	$2s \rightarrow 2p \rightarrow 1s$	(11404), 5890
3,59	$3d$	$3d \rightarrow 2p \rightarrow 1s$	(8196); 5890
3,72	$3p$	$3p \rightarrow 1s$; $3p \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 1s$	(3302); (22057), (11404), 5890
4,09	$3s$	$3s \rightarrow 2p \rightarrow 1s$; $3s \rightarrow 3p$ usw.	6161 usw.; (3,4 μ) usw.
4,24	$4d$	$4d \rightarrow 3p \rightarrow$; $4d \rightarrow 2p \rightarrow 1s$	(23361) usw.; 5688, 5890
4,25	$4b$	$4b \rightarrow 3d \rightarrow$; $4b \rightarrow 2p \rightarrow 1s$	(18459) usw.; 5676 usw., 5890
4,31	$4p$	$4p \rightarrow 1s$; $4p \rightarrow 2p \rightarrow 1s$	(2853); 5533, 5890
—	—	$4p \rightarrow 3s \rightarrow$	(5,43 μ) usw.
4,47	$4s$	$4s \rightarrow 2p \rightarrow 1s$	5154, 5890
5,56	$5d$	$5d \rightarrow 2p \rightarrow 1s$	4983, 5890
—	—	— — — — — — —	
5,10	∞	Ablösung	

Daß schon die einfachste Quantenvorschrift, nämlich die Plancksche Gleichung, die Energie und Frequenz verbindet, unter Umständen zu sehr bestimmten Polarisationsvorschriften führen kann, ist am Beispiel des quasielastisch isotrop gebundenen Elektrons leicht zu übersehen. Das zu einfacher harmonischer Schwingung fähige Elektron werde von einem fremden „angestoßen". Das dabei wirksame Kraftgesetz bleibe offen, es werde aber angenommen, daß die Dauer der Energieübertragung kurz sei gegen die Schwingungsdauer, daß die übertragene Energie also noch am Ende des Stoßvorganges bis auf einen verschwindenden Bruchteil rein kinetisch sei und daß Energie und Impuls erhalten bleibe. Es heiße:

die Anfangsgeschwindigkeit des stoßenden v,
die Endgeschwindigkeit des gestoßenen u,
der Winkel zwischen u und v $(uv) = \vartheta$.

---

1) Es sind der Sicherheit halber auch Übergänge notiert, die nur in fremden Feldern stattfinden ($np \rightarrow mp$); von Doppelniveaus ist nur ein Vertreter angeführt.

Dann gilt, da die Massen der beiden am Stoß teilnehmenden Massenpunkte gleich sind: $u = v \cos \vartheta$. Das getroffene Elektron (das nach den obigen Annahmen am Ende des Stoßvorgangs erst um einen verschwindend kleinen Bruchteil der Amplitude aus seiner Ruhelage gerückt ist) schwinge nun in der Richtung der ihm erteilten Geschwindigkeit u aus.

Unter so bestimmten Annahmen ist also die Schwingungsrichtung des Oszillators fest mit dem Verhältnis der von ihm übernommenen Energie (die T_2 heiße) zu der lebendigen Kraft des heranfliegenden Teilchens (T_1) gegeben. Benutzen wir ein Elektronenbündel einheitlicher Geschwindigkeit, also einheitlichen T_1, um auf gebundene Elektronen zu schießen, die nur bestimmte einheitliche Energiebeträge T_2, nämlich das einer allein anregbaren Frequenz ν zukommende $h\nu$, aufnehmen, den Rest aber dem stoßenden Elektron lassen, so sind nur Schwingungen möglich, die mit der Flugrichtung $\mathfrak{v}$ einen ganz bestimmten Winkel ϑ einschließen, der durch

$$\cos^2 \vartheta = \frac{h\nu}{T_1} = \frac{1}{\beta}$$

gegeben ist. Für die charakteristische Variable des Versuchs, das Verhältnis der gegebenen zur Anregeenergie, werde die Abkürzung $\beta = \frac{T_1}{h\nu}$ benutzt.

Man würde für diesen primitiven Mechanismus also folgendes Bild erhalten: Erreicht T_1 gerade den Wert $h\nu$, ist also $\beta = 1$, so muß T_1 ganz an das gestoßene Elektron abgegeben werden. Das ist nur bei zentralem Stoß möglich: unmittelbar an der Anregegrenze sollte das Licht völlig so polarisiert sein, daß der elektrische Vektor der Flugrichtung des Elektronenstrahls parallel ist. Wächst β über 1, so wird ein Kreiskegel von Schwingungsrichtungen um die Flugrichtung möglich, dessen Öffnungswinkel mit T_1 anwächst. Für den Grenzfall sehr hoher Geschwindigkeiten würden nur Stöße erlaubt sein, die das getroffene Teilchen quer zur Flugrichtung hinausschleudern. Indes kann dann die Emission der Resonanzlinie auf so viel verwickelten Wegen zustande kommen, daß dieser Grenzfall für die Beobachtung des einfachsten Vorganges nicht interessiert. Was aber in der Nähe der Anregungsgrenze beobachtet werden sollte, ist völlig bestimmt.

Ein senkrecht zur Flugrichtung blickender Beobachter wird bei Stößen, die in der zur Blickrichtung senkrechten Ebene verlaufen, ein Intensitätenverhältnis $\frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{1}{\beta - 1}$ und einen Polarisationsgrad

$$\varkappa = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = \frac{2}{\beta} - 1$$

finden müssen. Für Stöße, deren Ebene gegen die Blickrichtung beliebig geneigt ist, kommen nur die senkrecht zur Blickrichtung stehenden Komponenten ins Spiel und die Mittelung ergibt:

$$\varkappa = \frac{3 - \beta}{1 + \beta}.$$

Beim Verhältnis $\beta = 1{,}5$, etwa einer Anregung der bei 2 Volt ansprechenden D-Linie mit einem Elektronenstrahl von 3 Volt, sollte dieser einfachste Stoßmechanismus also einen Polarisationsgrad von 60 Proz. ergeben.

Ob ein solcher einfacher Vorgang von vornherein als wahrscheinlich gelten kann, soll hier nicht ausführlich besprochen werden; wir erinnern nur daran, daß bei der Dispersion trotz aller Möglichkeit formaler Angleichung an die extreme Quantentheorie eine ganz nahe Berührung mit dem Verhalten harmonischer Eigenschwingungen der Elektronen mit den Sprungfrequenzen gegeben ist und nach der Ramsauerschen Entdeckung die Wechselwirkung zwischen einem fliegenden und einem gebundenen Elektron durchaus noch nicht völlig bekannt ist. Bei Polarisationsfragen bleibt ja selbst im Gebiet der Zeemaneffekte nichts anderes übrig, als mitten zwischen den Sprungmannigfaltigkeiten an das Verhalten harmonischer Schwingungen zu erinnern, um Aussagen über die Feldrichtungen zu erhalten. Die Härte, die darin liegt, daß das getroffene Elektron nur auf Stoßvorgänge eingehen darf, die ihm die von der Quantentheorie vorgeschriebene Energie überliefern, tritt natürlich besonders hervor,

---

1) *Anm. b. d. Korr.* Wir fügen hinzu, daß auch bei Annahme Coulombscher Kräfte zwischen stoßendem und quasielastischem Elektron die Bedingungen dafür, daß das letztere als frei behandelt werden darf, bei den in diesen Versuchen vorliegenden Geschwindigkeiten und Eigenschwingungsdauern mit ziemlich guter Annäherung erfüllt sind. Vgl. für diese Bedingungen die mit quasielastischen Elektronen arbeitende Elektronenverlangsamungstheorie von Bohr (Phil. Mag. 25. 1914; M. v. Laue, Handbuch der Radiologie VI).

wenn daneben die Stöße, die wirklich stattfinden, in so einfacher Weise wie Vorgänge zwischen freien Teilchen behandelt werden. Wir führen also die obige Überlegung vor allem aus dem Grunde an, weil auf einem gänzlich unbekannten Gebiet zunächst die Folgen der einfachsten Vorstellung bedacht werden müssen, die allenfalls in Frage kommt. Das Ergebnis der Versuche spricht nun durchaus *gegen* diese primitive Vorstellung vom momentanen „Anschlagen“ einer quasielastischen Schwingung, bei dem die Quantenenergie übertragen wird: von der danach zu erwartenden recht beträchtlichen Polarisation ist nichts aufzufinden.

B. Versuchsanordnung.

Um das Rohr rasch und bequem öffnen und doch den Rohrteil, in dem der Na-Dampf beobachtet wurde, beliebig lange erhitzen zu können, wurde dem Rohr eine lange Form gegeben, so daß weit vom erhitzten Ende eine Kittung lag, nach deren Lösung alle Innenteile mit einem Griff herausgenommen werden konnten. An dem von Kühlwasser durchflossenem Kopfteil *W* (Fig. 1 a. f. S.), der in das obere Ende des 35 cm langen Glasrohres *R* eingekittet werden kann, sitzt das lange Tragerohr *T*, das an seinem unteren Ende die ganze Elektrodenanordnung trägt. Die elektrischen Zuleitungen liegen im Inneren von *T*, abgedichtetdurch eine Siegellackfüllung, die durch eine in Höhe des Wassergefäßes liegende, von den Leitungen durchsetzte Siebplatte (in der Figur nur angedeutet sichtbar) gestützt ist. In der Fig. 1 geben a und b Vorder- und Seitenansicht der Elektrodenteile, für deren Anordnung die mechanische Festigkeit und Einstellbarkeit wichtig war. Die Elektronen aus der Glühkathode *K* (Platin, Wehneltsche Mischung von Ca, Sr, Ba), die von den starken Backen *BB* gehalten wird, werden durch eine Voranode A_1 weggezogen und mit Hilfe der zweiten Anode A_2 auf die gewünschte Geschwindigkeit gebracht. Sie durchlaufen damit das mit A_2 verbundene, mit zwei Innenblenden b_1, b_2 versehene engere Rohr *C*, den Beobachtungszylinder, in dem sie durch das längliche Fenster *F* beobachtet werden. Zur Beurteilung der Dampfdichte des Na ist ein Thermoelement *Th* eingeführt. Mit der hier gegebenen Anordnung wurden die eigentlichen Prü-

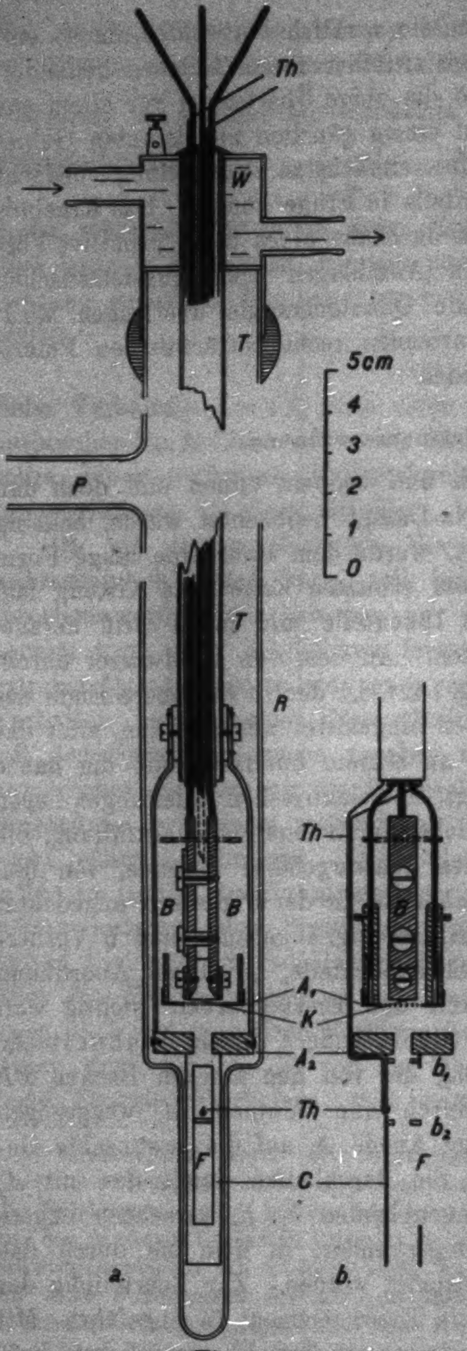


Fig. 1.

fungen auf Polarisation gemacht; einige der unten erwähnten Beobachtungen des schrittweisen Auftretens der Linien stammen von früheren Anordnungen, teils ohne Vorbeschleunigung und mit weiterem Beobachtungszylinder, die dann aus Rücksicht auf Intensität und das unten näher besprochene störende Auftreten der Volumresonanz verlassen wurden. Als sehr bequem erwies sich die Justierbarkeit der beiden Anoden, deren Einzelheiten aus der Figur zu erkennen sind. Die Einstellung wurde so in Quecksilberdampf von Zimmertemperatur verhältnismäßig rasch ausprobiert. Hrn. Institutsmechanikermeister Schweder verdanken wir die zweckmäßige und besonders stabile Ausführung der ganzen Elektrodenanordnung. Das Rohr *R* war aus Jenaer Glas Nr. 59 III hergestellt, für dessen kostenlose Überlassung wir der Firma Schott & Gen. auch an dieser Stelle unseren Dank sagen möchten. Das zuletzt verwendete Rohr ist mit den Ausheizperioden mehrere hundert Stunden in Betrieb gewesen, ohne eine Spur der Bräunung zu zeigen, die gewöhnliches Glas bei Berührung mit Natrium in kürzester Zeit aufweist. Am Pumpansatz P war unmittelbar ein während des Ausheizens und der Versuche in flüssige Luft tauchendes U-Rohr angeblasen. Jenseits folgte der Anschluß zum McLeod, sowie in den letzten Versuchen zwei parallel geschaltete Volmerpumpen, deren eine

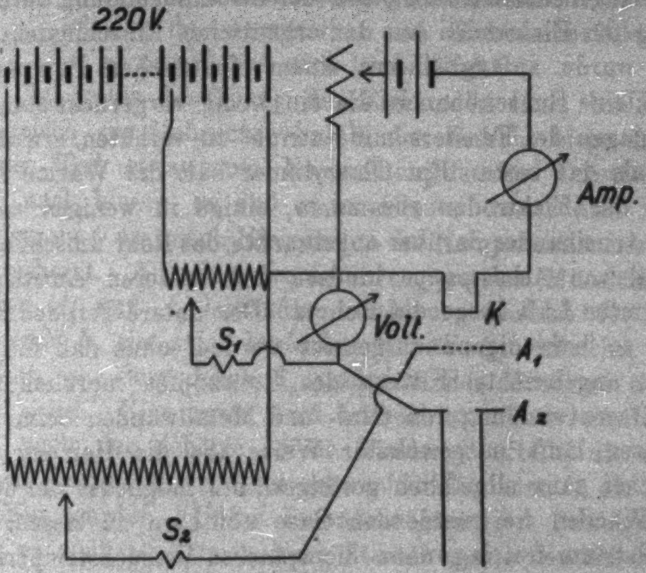


Fig. 2.

wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken. Die Schaltung für die Elektroden, die nichts ungewöhnliches enthielt, ist aus Fig. 2 zu entnehmen, SS sind Schutzwiderstände. In den endgültigen Versuchen wurde, um etwaigen Wirkungen der von Hanle[1]) aufgefundenen Art auf jeden Fall möglichst aus dem Wege zu gehen, das Erdfeld durch zwei Ringspulen von 42 cm Durchmesser auf $^1/_{100}$ Gauß kompensiert. Es zeigte sich kein Einfluß auf die Polarisationsverhältnisse.

Das Natrium war mehrere Stunden unter Vorschaltung flüssiger Luft hin- und herdestilliert worden, wurde, nachdem der jeweilige Kathodenbelag im Quecksilberversuch auf richtige

---

1) W. Hanle, Ztschr. f. Phys. 30. S. 93. 1924.

Lage und Ergiebigkeit geprüft war, dem abgeschmolzenen Vorratsgefäß entnommen, einige kleine Schnitze auf den Boden des Versuchsrohrs geworfen und dies sofort geschlossen und ausgepumpt. Störende Wirkungen der so an der Luft entstehenden Haut, die als leere Puppe am Boden liegen bleibt, waren nicht zu bemerken (unmittelbar aus den käuflichen Stücken geschnittenes Na, das bei einem Vorversuch verwendet werden sollte, ergab, von allen optischen Bedenken abgesehen, die unangenehmsten Störungen der Strahlausbildung durch Belegung der Elektroden aus den organischen Einschlüssen). Geheizt wurde anfänglich mit einem elektrischen Pumpenofen; eine kleine Bunsenflamme, die ein wenig vorgerückt stand, um Beschlagen des Fensters mit Natrium zu verhüten, erwies sich aber als das beste. Ein Glaszylinder hält die Wärme in der Höhe der Elektroden zusammen, einige in wenigen cm Abstand voneinander darüber angebrachte, das Rohr umschließende Deckel von Asbestpappe hindern den weiteren Aufstieg der erwärmten Luft längs des Rohres. Der untere Teil des Rohres kann so befriedigend ausgeheizt werden, ohne daß die (ganz außen angebrachte) Kittung des Rohrkopfes merklich störte. Die Gasentwicklung von Glas- und Metallwänden beim ersten Erhitzen läuft in gewohnter Weise ab; die Heizung wurde zunächst ganz allmählich gesteigert, um möglichst viel der von den Wänden frei werdenden Gase abfließen zu lassen, bevor das Natrium frei lag, dann die späteren Versuchstemperaturen (unter 220°) längere Zeit überschritten. Das anfängliche Leuchten der befreiten Gase pflegte nach etwa 8 Stunden auch im Gebiet der raschesten Strahlen unter der Voranode, wo dann zur Prüfung die Geschwindigkeit bis auf 220 Volt gebracht wurde, völlig verschwunden zu sein. Durch eine Reihe von Tagen wurde das U-Rohr in flüssiger Luft gehalten, das Hauptrohr während des Tages geheizt, von Zeit zu Zeit Strahlverlauf und Polarisation geprüft. Am McLeod herrschten Drucke um $5 \cdot 10^{-6}$ mm. Nach einer solchen Reihe blieben die Tröpfchen des Natriumbeschlages im Beobachtungsraum noch tagelang (bis das Rohr zu neuem Versuch geöffnet wurde) vollkommen spiegelnd blank, ohne jede merkliche Trübung.

Zur Polarisationsbeobachtung diente eine Savartsche Platte mit Nicol, der ein geeichter Plattensatz vorgeschaltet werden konnte. Bei ausreichender Helligkeit war ein Polarisationsgrad von 2 Proz. noch meßbar.

C. Beobachtungen.

Ein völlig reiner Versuch müßte folgende Bedingungen erfüllen:

a) Die Elektronen laufen parallel.

b) Ihre Geschwindigkeit bleibt in dem Raum, aus dem man Licht auffängt, konstant.

c) Nur das unmittelbar von Elektronenstößen angeregte Licht wird beobachtet.

a) Bei guter Justierung der Elektroden läuft der Strahl symmetrisch zur Rohrachse herab, das Erdfeld biegt ihn im untersten Teil etwas vom Beobachtungsfenster (Ostseite des Rohrs) nach hinten, so daß er im Glasteil unter dem Beobachtungsrohr C erst nach Einschalten des Kompensationsstromes voll erscheint. Aus dem wenig divergierenden Mittelteil der zwischen A_1 und A_2 laufenden Strahlen schneidet die erste Rohrblende b_1 ein axial laufendes Bündel mit scharfen Rändern aus, von dem durch b_2 nochmals der Mittelteil ausgeblendet wird. Hier unten wird beobachtet. Meist wurde der Strahl nach der Schärfe seiner Ränder beurteilt, die dabei eventuell durch Nähern eines schwachen Magneten in die Mitte geschoben wurden. Unter besonders günstigen Bedingungen gelang es auch noch nach 5 cm Strahlweg das Muster des in der ersten Anode befindlichen Siebes zu erkennen, dessen Lochmittelpunkte um 0,8 mm voneinander entfernt waren. Um es deutlich zu sehen, lenkt man das Strahlende unter dem Beobachtungszylinder auf die Glaswand und blickt gegen die getroffene Stelle, so daß man am Ende des Strahls entlang sieht.

Daß bei den hiernach möglichen Divergenzen der Polarisationsgrad ($\varkappa$) nicht merklich gegen den des Parallelverlaufs ($\varkappa_0$) herabgesetzt wird, läßt sich übersehen, wenn man zunächst ein Bündel betrachtet, das in der zur Blickrichtung senkrechten Ebene divergent verläuft. Als Element dieses Bündels gelte ein Paar von sehr schmalen gleich starken Bündeln, die die Winkel $+\vartheta$ und $-\vartheta$ mit der Bündelachse einschließen. Durch Betrachtung der Schwingungskomponenten ergibt sich

$$\varkappa_\vartheta = \varkappa_0 \cos 2\vartheta$$

(für $\vartheta = 45^0$ ergibt sich sinngemäß $\varkappa = 0$; laufen die Bündel senkrecht zu einander, so ist keine Schwingungsrichtung mehr bevorzugt). Macht man nun die den Versuchsbedingungen gegenüber ungünstige Annahme, daß die stoßenden Elektronen gleichförmig über die Richtungen zwischen 0 und ϑ verteilt seien, so folgt für den gemittelten Polarisationsgrad:

$$\varkappa = \varkappa_0 \cdot \frac{\sin 2\vartheta}{2\vartheta}.$$

Die Änderung des Polarisationsgrades gegen den des Parallelverlaufs bleibt also klein, solange der Öffnungswinkel in dem Bereich liegt, in dem die Abweichung zwischen Sinus und Bogen klein sind. Erst eine Bündelöffnung von 65° würde den Polarisationsgrad um 20 Proz. gegen den des Parallelfalls herabsetzen, also etwa statt 5 Proz. nur 4 Proz. erscheinen lassen. Da der räumliche Fall noch günstiger liegt, als der hier betrachtete ebene, ist von hier aus keine Verschleierung einer etwa vorhandenen Polarisation zu fürchten.

Während streuende Wirkungen des Gas- und Dampfinhalts auf den Strahl ganz zurücktraten, können Raumladungen und Oberflächenbeschaffenheit eine große Rolle für die Geometrie des Strahls spielen. Vermied man die ersteren durch Einhalten mäßiger Stromdichten, so blieb ein klar dem geometrisch vorgezeichneten Wege folgender Strahl noch einige Minuten bestehen, nachdem der Na-Dampf beim ersten Anheizen ins Beobachtungsrohr eingetreten war. Dann traten wechselnde Verhältnisse mit gänzlich schiefem oder diffusem Strahlverlauf auf; erst wenn das Natrium wenigstens den unteren Teil des Beobachtungsraumes innen völlig belegt hatte, konnte wieder ein regelmäßiges Bild zustande kommen. Ein quergerichtetes Feld von 2 Volt/cm würde einen 4-Volt-Strahl schon nach einem Weg von 1,6 cm aus der Rohrachse an die positivere Wandung gezogen haben; wir vermuten, daß die Voltadifferenzen zwischen dem frisch aufdestillierten, zunächst unregelmäßig verteilten, sehr elektropositiven Natrium und den blank vernickelten noch unbedeckten Wandflächen als genügende Ursache der anfänglichen Unregelmäßigkeiten im Verlauf dieser außerordentlich weichen Strahlen gelten können. Es sind auch dann, wenn an Raumladungswirkungen nicht gedacht werden kann, mitunter deutliche Geschwindigkeitsänderungen des Strahls innerhalb des metallischen Beobachtungsrohres spektral zu bemerken, die ebenfalls auf die verschiedene Beschaffenheit der Wandflächen während der ersten Belegung zurückzugehen scheinen.

b) Die *Geschwindigkeit* der Strahlen am Beobachtungsort wurde ganz nach ihrem spektralen Verhalten beurteilt. In reinem Quecksilberdampf von Zimmertemperatur läßt sich mit etwas ausgeruhten Augen bequem im Spektralapparat verfolgen, wie die Linien des Sichtbaren, beginnend mit der grünen 5460, der Termordnung entsprechend mit wachsender Strahlgeschwindigkeit in verschiedenen Stadien auftreten. Bildet man die Gegend, in der die Strahlgeschwindigkeit sich mit dem Ort ändert, in unserer Anordnung den Raum zwischen Δ_1 und Δ_2, auf den Spalt ab, wie es in der ersten Prüfung der Bohrschen Theorie durch Rau¹) geschah, so ist leicht die größere Länge der zuerst angeregten Linie gegenüber den späteren wahrzunehmen. Ohne Zweifel lassen sich leicht Röhren herstellen, die dauernd zur Demonstration dieser Erscheinungen dienen können, indem man sie mit einem Tropfen Quecksilber versieht und nach gutem Ausheizen abschmilzt.²) Derlei Beobachtungen wurden sowohl in Quecksilber und Natrium wiederholt ausgeführt und bei den größeren Schritten nachgeprüft, daß die am Potentiometer abgelesenen Spannungsunterschiede für das Auftreten verschiedener Linien den quantentheoretisch zu erwartenden entsprachen.³) Diese Leuchtverhältnisse zeigen aufs

---

1) H. Rau, Ber. d. Phys. Med. Ges. Würzburg, Febr. 1914.

2) Über Demonstration an Edelgasen vgl. G. Hertz, Ztschr. f. Phys. 22. S. 18. 1924.

3) Wir achteten bei diesen Beobachtungen darauf, ob mit dem Auftreten „höherer" Linien etwa auch die Intensität von *D* eine entschiedene Zunahme zeige. Dies sollte der Fall sein, wenn mit dem Ansprechen von Niveaus, von denen ein spontaner Übergang zu 2 *p* möglich ist, die Wahrscheinlichkeit für ein unmittelbares Anschlagen von 2 *p* unverändert bleibt. Führt aber ein Teil der Stöße, die unter der Anregespannung für 3 *d* auf 2 *p* heben würden, oberhalb der bezeichneten Spannung auf 3 *d*, so wird die Intensität von *D* nicht zunehmen. In einwandfreien Fällen konnten wir, wenn ein Schritt auf dem Potentiometer gemacht wurde, der die ersten sichtbaren Nebenserienlinien kräftig auftreten ließ, mit einfacher okularer Beobachtung ein entschiedenes Zunehmen von *D* nicht feststellen (gewisse Beobachtungen bei hohem Dampfdruck [240° C], bei denen sich ein solcher Zuwachs zeigte, bedürfen noch der Klärung).

bequemste an, ob etwa innerhalb des Beobachtungsraums die Geschwindigkeit sich noch ändert; man gewahrt etwa bei Einstellung der Spannung in die Nähe des Auftretens von *D*, daß der Strahl im Raum unter der Mittelblende b_2 bereits in *D*-Licht leuchtet, den oberen Teil des Beobachtungsraumes aber noch lichtlos durchfährt. Derartige Zustände, die sich während des ersten Eindestillierens des Natriums leicht einstellten, wurden für Polarisationsbeobachtungen nicht benutzt.[1])

c) Das Ziel, möglichst rein das von den Elektronenstößen selbst herrührende Licht zu beobachten, wird durch die Resonanzeigenschaften der *D*-Linie gefährdet. Bei Temperaturen, bei denen der Druck des gesättigten Natriumdampfes über einige Tausendstel mm hinausgeht, wurde in dem zuerst verwendeten Rohr, bei dem der Beobachtungsraum die Weite des oberen Teils von *R* beibehielt, die Absorption und sekundäre Ausstrahlung in dem den Strahl umgebenden Raum so häufig, daß dieser selbst überhaupt nicht mehr zu unterscheiden war: sobald die *D*-Anregespannung überschritten wurde, erschien auch unter einer Blende der Dampfraum sofort in voller Breite von *D*-Licht erfüllt. Daß hieran nur Wiederausstrahlung schuld ist, der Elektronenstrahl selbst trotz der hohen Dichte des Dampfes ungestört seines Weges läuft, zeigt sich bei weiterem Steigern der Geschwindigkeit. Sobald die einander naheliegenden Anregespannungen der ersten sichtbaren Nebenserienlinien überschritten werden, wird in der gelben Masse der Strahl selbst in fahlem Licht, scharf von der Blende aus herablaufend sichtbar, da die Atome des umgebenden unangeregten Dampfes auf die Absorption dieser weiteren Linien nicht eingestellt sind. Außer der Demonstration des singulären Resonanzcharakters der *D*-Linie führt dieser Versuch vor Augen,

---

1) In den Vorversuchen mit Quecksilber trat mehrfach eine ganz regelmäßige Änderung der Geschwindigkeiten im Inneren des damals die volle Weite des oberen Rohrteiles besitzenden und durch zwei Innenblenden in drei Kammern unterteilten Rohres *C* auf, die auf die Ausbildung positiver Raumladungen in den einzelnen Kammern hindeutete, indem etwa der Durchtritt durch die Blenden dunkel, die anschließenden Stücke in dem klaren grünen Licht der Linie 5460, der Mittelteil des Strahls in jeder Kammer in dem fahlen Licht erschien, das bei Erregung noch „höherer“ Linien sichtbar wird, und bei Projektion auf den Spektroskopspalt die Linien dementsprechend in verschiedener Länge auftraten.

daß die freie Weglänge dieser langsamen Elektronen in Natriumdampf höher ist, als die von D-Lichtquanten.

Da es, wie schon im Eingang erwähnt, erwünscht war, mit einem möglichst einfachen Prozeß zu untersuchen, nur einen einfachen Übergang aus dem Grundzustand anzuregen, konnte die Verwendung einer Resonanzlinie nicht umgangen werden. Um das von den Stößen selbst erregte Licht möglichst herauszuholen, wurde das umgebende schädliche Volum möglichst verringert, indem das Rohr in der Beobachtungsgegend verengert wurde, wie die Figur zeigt. Arbeitet man außerdem in dünnem Dampf, so erhält man auch in D-Licht scharf abgezeichnete Strahlen, neben denen der Raum praktisch lichtlos erscheint. Freilich werden die Intensitäten dann recht gering, da man ja auch in der Stromdichte des Elektronenstrahls beschränkt ist, wenn man ein allzu grobes Auseinanderlaufen durch Raumladung vermeiden will.

Die Beobachtungen selbst, die stets mit gut ausgeruhten Augen ausgeführt wurden, ergaben nie eine Polarisation, die über den Betrag hinausging, der bei der betreffenden Helligkeit noch wahrgenommen werden konnte. Die Beiträge an polarisiertem Licht, die von Reflexion an den Kammerwänden herrührten, blieben sehr klein. Das von der Glühkathode aus durch mehrfache Reflexion hinabgelangte Licht war auch neben den schwächsten zur Beobachtung benutzten Strahlen kaum zu bemerken. Durch Überheizen der Kathode ohne Beschleunigung der Elektronen für sich sichtbar gemacht, zeigte es eine Polarisation von etwa 4 Proz., falls ein Beschlag von Na-Tröpfchen in der Kammer war; lagen die vertikalen Metallwände frei, so war keine Polarisation nachweisbar. Erzeugte man andererseits durch Steigern des Dampfdrucks und Erhöhen der Geschwindigkeit bis zum vollen Bogenspektrum möglichst helles Na-Licht im Beobachtungsraum, so zeigte sich eine Polarisation von etwa 2 Proz. Obwohl hier (im Gegensatz zum vorigen) der vertikale elektrische Vektor überwog, also der Sinn vorlag, den man bei Ausschwingen der Oszillatoren in der Strahlrichtung hätte erwarten müssen, ist es nach den Druck- und Geschwindigkeitsverhältnissen durchaus unwahrscheinlich, daß im Gasleuchten selbst eine Schwingungsrichtung bevorzugt war. Die Bedingungen waren absichtlich so gewählt, um eine etwaige Polarisation durch Reflexion des im Gasvolum erzeugten Lichtes an den Wänden für sich hervortreten zu lassen; wir schließen, daß der hierdurch erzeugte Polarisationsgrad sich unter den Beträgen hält, die bei den Helligkeiten des reinen Strahls überhaupt nachgewiesen werden konnten.

Im folgenden sind einige typische Beispiele von Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen gekürzt in Tabellenform vereinigt. Die vorletzte Spalte „ΔV“ gibt in Volt den Überschuß der Strahlgeschwindigkeit über die Spannung, bei der die *D*-Linie auftauchte, die letzte Spalte „Empfindlichkeit“ den bei jedem Versuch mittels des Plattensatzes festgestellten Polarisationsgrad an, bei dem sich in dem verwendeten Licht noch Streifen wahrnehmen ließen, also die Grenze, unter der eine etwaige Polarisation des primären Lichtes geblieben ist.

Temperatur	Aussehen	ΔV	Empfindlichkeit
240 ° C	Zur Empfindlichkeitsprüfung ganz stark geheizt, sehr hell, diffuse aber noch deutliche Strahlgrenzen	> 3	< 2 %
220 °	etwas weich erscheinende Strahlgrenze, daneben leichtes Resonanzlicht	0,8	6 %
205 °	sehr scharf begrenzt, Resonanz sehr gering	0,7	5 %, 6 %
185 °	gut definiert, nicht ganz frei von Resonanz		6 %
170 °	gute Grenzen	0,5	6 %, 8 %
165 °	sehr dunkel; sehr scharf begrenzt; Messung über b_2	1,2	11 %
150 °	sehr lichtschwach, guter Strahl	$\leqq 1$	8 %, 11 %

Zusammenfassung.

An reinem *D*-Licht, das von einem nahe parallelen Elektronenbündel erregt ist, ist keine Polarisation nachweisbar; im Leuchten ist also keine „Erinnerung“ an die Richtung zu finden, aus der das stoßende Elektron kam.

Kiel, Physikalisches Institut, April 1925.

(Eingegangen 1. Mai 1925.)

4. *Über die Glimmentladung bei schnell wechselndem Feld;*

von Fritz Kirchner.

Unter Glimmentladung verstehen wir eine selbständige elektrische Strömung durch ein verdünntes Gas, das dabei zum Leuchten angeregt wird. „Selbständig“ soll hier bedeuten: die Strömung wird durch Ladungsträger — Elektronen und Ionen — unterhalten, die nicht einer künstlichen Quelle entstammen (etwa einem Glühfaden oder der photoelektrischen Wirkung von außen kommenden Lichtes), sondern im Gase selbst gebildet werden müssen. Die Bildung der zur Glimmentladung notwendigen Ladungsträger ist aber nicht ein einheitlicher Prozeß, sondern die Summe einer ganzen Reihe von Einzelprozessen. Solche Prozesse sind: die Stoßionisierungswirkung von Elektronen und Ionen verschiedener Geschwindigkeit im Gas, die Ausbeute an Elektronen aus der mit verschieden schnellen Ionen bombardierten Kathode und die lichtelektrische Ausbeute an Elektronen im Gas und am Elektrodenmetall. Eine vollständige quantitative Erfassung der Vorgänge in der Glimmentladung ist bisher noch nicht gelungen. In qualitativer Beziehung wurde schon früh auf die Bedeutung der Elektronen als wahrscheinlich wesentlichste Ionisierungsquelle hingewiesen. Seitdem sich ergeben hatte, daß der sogen. normale Kathodenfall — d. i. der starke Potentialabfall an der Kathode — in weiten Grenzen von der Stromstärke und dem Druck unabhängig ist, konzentrierte sich das Interesse vorzugsweise auf diese Größe. Der normale Kathodenfall hängt vom Entladungsgas und vom Kathodenmaterial ab. Er liegt bei Schwermetallelektroden für die Edelgase zwischen 100 und 200 Volt, für N_2, H_2, O_2 und Luft zwischen 200 und 300 Volt. Praktisch ist der normale Kathodenfall annähernd gleich der Mindestspannung, die an zwei Elektroden liegen muß, wenn zwischen den Elektroden gerade noch eine Glimmentladung unterhalten werden soll. (In diesem Falle ist nämlich der auf den übrigen Teil der Entladung kommende Potentialabfall klein gegenüber dem Kathodenfall.) Die Versuche, den Kathodenfall unmittelbar mit den Energiegrößen der Ionisierung von Gas bzw. Elektrodenmetall in Zusammenhang zu bringen, sind nicht gelungen. (Die Formeln für den Kathodenfall, in denen solche Atomenergiegrößen vorkommen, sind empirische Regeln, die zu angenäherten Werten führen.)[1]) Wir schließen uns der Auffassung von Holm an[2]), nach der der Kathodenfall lediglich einen Gleichgewichtszustand charakterisiert zwischen der Zahl der auf die Kathode zu beschleunigten positiven Ionen und der durch ihren Aufprall auf die Kathode erzeugten (Sekundär-) Elektronen, die nun in den Entladungsraum hineineilen und ihrerseits neue positive Ionen bilden. Eine Stütze für diese Auffassung bildet die bekannte Tatsache, daß der Kathodenfall sinkt und unter Umständen ganz verschwindet, wenn die Kathode zu einer künstlichen Elektronenquelle gemacht wird.

Im folgenden sollen nun Versuche beschrieben werden, durch die gezeigt wird, daß auch ohne künstliche Elektronenquelle eine selbständige Entladung eingeleitet und aufrecht erhalten werden kann mit Potentialen, die, weit unter dem Kathodenfall liegend, sich der Ionisationsspannung des Füllgases nähern. Dazu ist nämlich nur notwendig, die Glimmentladung durch Wechselspannung sehr hoher Frequenz zu erregen. Im Gebiet niedriger Frequenzen ist die Zündspannung der Glimmentladung kürzlich von Mauz und Seeliger[3]) untersucht worden; die relativ kleinen Abweichungen von der „statischen" Zündspannung, die in diesem Gebiet auftreten, sind von anderer Art als die hier zu beschreibenden — sie hängen mit der Existenz einer statistischen Verzögerungszeit zusammen, die vom Anlegen der Spannung bis zum Zünden verstreicht. Im Gebiet hoher Frequenzen liegt eine neuere Arbeit von Hulburt[4]) vor. Bei Elektrodenabständen von 5—30 mm und

---

[1]) Z. B. bei A. Günther-Schulze, Ergebn. d. exakt. Naturw. 3. S. 282. 1924.

[2]) R. Holm, Phys. Zeitschr. 16. S. 26. 1915.

[3]) E. Mauz u. R. Seeliger, Phys. Zeitschr. 25. S. 47. 1925.

[4]) E. O. Hulburt, Phys. Rev. 20. S. 127. 1922.

Drucken von 1—5 mm Hg werden in Wasserstoff, Sauerstoff und Luft die Zündspannungen gemessen für Frequenzen von $3 \cdot 10^5$ bis $4 \cdot 10^6$. Das Resultat ist, daß die Zündspannungen in dem untersuchten Frequenzbereich genau die gleichen sind, wie bei Gleichspannung. (Nach den eigenen Versuchen hätte eine weitere Steigerung der Frequenz etwa auf das dreifache schon eine wesentliche Abweichung gebracht.) Nach Abschluß der Versuche, über die hier berichtet wird, wurden wir auf eine kurze Mitteilung von M. C. Gutton[1]) aufmerksam. Gutton untersuchte mit einem zylindrischen Glasrohr von 7,5 cm Länge mit außen aufgeklebtem Stanniolpapier als Elektroden die Zündspannungen in Luft bei Drucken zwischen 0,5 und 0,005 mm Hg und bei Frequenzen bis zu etwa $2 \cdot 10^7$. Als wesentliches Resultat der vorläufigen Versuche wird angegeben, daß von einer bestimmten „kritischen" Frequenz an ($1{,}2 \cdot 10^7$) die Zündspannung mit Verringerung des Druckes dauernd absinke, während unterhalb dieser Frequenz genau wie bei Gleichspannung die Zündspannung durch ein Minimum hindurchgeht und bei weiterer Verringerung des Druckes wieder stark ansteigt. Richtig an diesem Resultat ist, daß für hohe Frequenzen die Zündspannung noch niedrig ist bei Drucken, für die die statische Zündspannung schon sehr hoch liegt. Wären aber die Versuche auf noch niedrigere Drucke ausgedehnt worden, so würde natürlich auch die Zündspannung wieder stark angestiegen sein. Gegen die Methode, die Spannung der Schwingung mit Hilfe eines kleinen Quadrantelektrometers zu messen, ist einzuwenden, daß die Ströme bei den verwendeten schnellen Schwingungen nicht quasistationär sind und infolgedessen die Angaben des Elektrometers nicht eindeutig die zu messende Spannung liefern, sondern von dem Verhältnis der Kapazitäten von Elektroden und Elektrometer abhängen. Außerdem ist die Berechnung der gesuchten Scheitelspannung aus dem mit dem Elektrometer gemessenen Mittelwert nur dann statthaft, wenn die Schwingung sinusförmig ist. Eine Erklärung der Beobachtungen wird von Gutton nicht gegeben.

Zu den eigenen Versuchen wurde die Spannung an den Glimmelektroden aus der Ablenkung eines fein ausgeblendeten Hilfskathodenstrahls ermittelt. Dieser Hilfskathodenstrahl konnte natürlich nicht durch die Glimmentladung selbst hindurchgeschickt werden, weil er dann nur das lokale Potentialgefälle in der Glimmentladung liefern und dieses selbst stören würde. Deshalb mußte ein Teil der Elektroden in ein Hochvakuum hineinragen bzw. wenigstens an ein Hochvakuum grenzen. Zu diesem Zweck wurden drei verschiedene Röhrentypen konstruiert. Zunächst wurden zwei rechteckige Plattenelektroden aus Messing in Kondensatorform verwendet in einer Anordnung, die in Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Die Kondensatorplatten ragen mit ihrem oberen Teil in den Raum *I*, in dem die Glimmentladung hergestellt wird. Der untere Teil geht in den Raum *II*, wo Hochvakuum herrscht. Hier passieren die vom Glühfaden *F* kommenden und durch die Blenden *B* gehenden Kathodenstrahlen den Kondensator. In der zweiten Anordnung (Fig. 2) ist die Elektrode *E*, ein 2 cm breites Messingblech, das in der in der Figur angedeuteten Weise geknickt ist, dem Glimmentladungsraum *I* und dem Hochvakuumraum *II* gemeinsam. Die Schwingung wurde nur an *E* gelegt; die gegenüberliegenden beiden Elektroden wurden

---

[1]) M. C. **Gutton**, Compt. rend. **178**. S. 467. 1924.

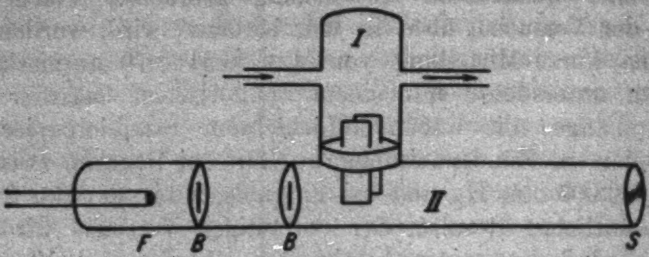


Fig. 1.

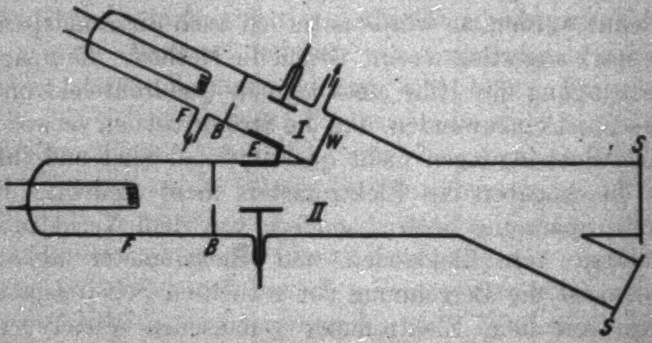


Fig. 2.

geerdet. Um nun zu entscheiden, ob die am Kondensator im Raum *II* gemessene Spannung gleich der am Kondensator in *I* liegenden Spannung ist, wurde nach Wegnahme der Trennungswand *W* zwischen den beiden Räumen auch durch den Kondensator in *I* ein Meßkathodenstrahl geschickt. Dabei ergab sich kein Unterschied der beiden Spannungen.

Die dritte, am meisten benutzte Anordnung zeigt Fig. 3. Die beiden Räume *I* und *II* sind hier durch das am Ende des Glasrohres *I* angeschmolzene Kupferblech *E* getrennt. Die Schwingung wird auch hier nur an *E* gelegt; auf der einen Seite von *E* entsteht die Glimmentladung, auf der anderen Seite läuft der Meßkathodenstrahl vorbei. Mit dieser Anordnung konnte der Abstand zwischen den Glimmelektroden durch Verschieben der äußeren Glimmelektrode leicht variiert werden. Die drei Anordnungen lieferten im wesentlichen die gleichen Resultate.

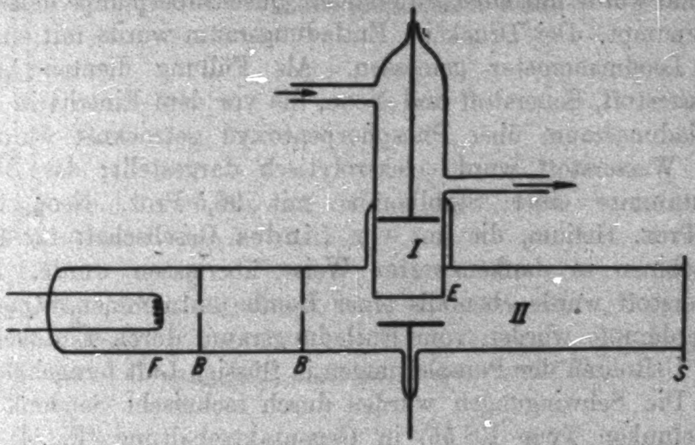


Fig. 3.

Als Elektronenquelle für den Meßkathodenstrahl diente bei allen Versuchen ein 0,15 mm dicker Wolframdraht, der mittels einer isoliert aufgestellten Akkumulatorenbatterie geheizt wurde. Der Glühfaden wurde auf ein negatives Potential von 1500—5000 Volt gebracht, das von einem Gleichstromdynamo erzeugt wurde. Die Kathodenstrahlen fielen nach dem Passieren des Meßkondensators auf Leuchtschirme *S*, auf die eine Teilung eingeritzt war. Auf der Teilung wurde bei den Schwingungsversuchen die maximale Ablenkung der

Kathodenstrahlen abgelesen; unmittelbar darauf wurde die mit einem Normalvoltmeter gemessene Gleichspannung ermittelt, die dieselbe Ablenkung erzeugte. Diese Gleichspannung war gleich der gesuchten Scheitelspannung der Schwingung. Die Empfindlichkeit war hinreichend, wenn einem Teilstrich am Leuchtschirm etwa 5 Volt Spannungsänderung am Kondensator entsprach. Das Glühkathodenvakuum wurde mit einer Gaedeschen Stahldiffusionspumpe erzeugt.

Für den Glimmentladungsraum wurde die Durchströmungsmethode[1]) verwendet. Das Füllgas strömte durch eine Kapillare zu und wurde mit einer rotierenden Quecksilberpumpe dauernd abgepumpt. Der Druck im Entladungsraum wurde mit einem Mac Leodmanometer gemessen. Als Füllung dienten Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Neon, die vor dem Eintritt in den Entladungsraum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurden. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch dargestellt; das Neon entstammte einer Stahlbombe mit 96,5 Proz. Neon und 3,5 Proz. Helium, die uns von Lindes Gesellschaft für Eismaschinen in dankenswerter Weise überlassen wurde. Der Sauerstoff wurde ebenfalls einer Bombe entnommen. Quecksilberdämpfe wurden vom Entladungsraum durch Eintauchen von U-Rohren der Pumpleitungen in flüssige Luft ferngehalten.

Die Schwingungen wurden durch technische Senderöhren (Telefunken Type RS 55) in Gegentaktschaltung (Fig. 4) erzeugt.[2]) Die Frequenz der Schwingungen ließ sich durch Verschieben der beiden Drahtbrücken *B* und durch Veränderung der Kapazitäten *K* bzw. durch Zuschalten von Selbstinduktionen variieren; für die höchsten Frequenzen wurden die Kondensatoren *K* ganz weggelassen. Mit der Anodenbrücke *A* wurde — in der Figur durch punktierte Linien angedeutet —

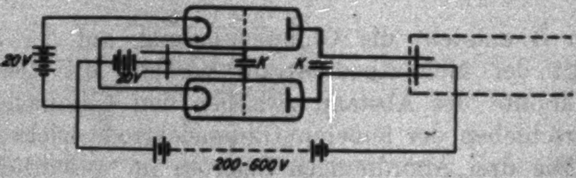


Fig. 4.

---

[1] W. Wien, Ann. d. Phys. 30. S. 349. 1909.

[2] Vgl. z. B. Holborn, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 328. 1921.

das kurzgeschlossene Ende eines Lecherdrahtsystems induktiv gekoppelt. Im Abstand von etwa einer Viertelwellenlänge wurden die Elektroden der Glimmentladung an das Lecherdrahtsystem gelegt; schließlich wurde hinter den Elektroden auf dem Drahtsystem eine Brücke so lange verschoben, bis das System mit dem Sender in Resonanz war. Die Koppelung war stets so lose, daß keine wesentliche Rückwirkung auf den Sender bestand. Die Bestimmung der Frequenz geschah in der Weise, daß ein 2 Volt-Lämpchen als Brücke auf dem Drahtsystem verschoben wurde. In den Resonanzlagen leuchtete das Lämpchen hell auf und der Abstand zweier Resonanzlagen lieferte dann sofort die halbe Wellenlänge. Die Schwingungsverhältnisse an den an das Paralleldrahtsystem angehängten Elektroden wurden in einer besonderen Untersuchung ermittelt: die Schwingung ist eine rein sinusförmige.

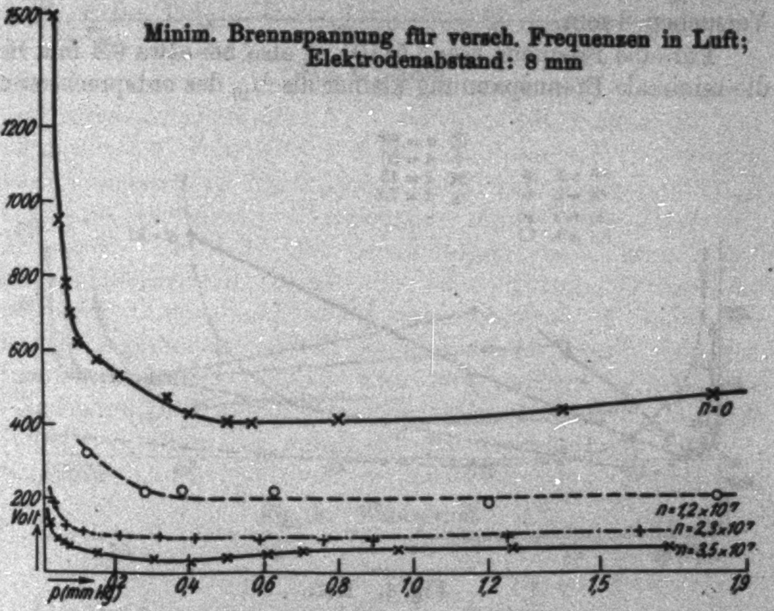

Minim. Brennspannung für versch. Frequenzen in Luft; Elektrodenabstand: 8 mm

Fig. 5.

Die Messung der charakteristischen Spannungen wurde in der Weise durchgeführt, daß die Spannung an den Elektroden entweder durch Änderung der Heizung des Senders oder durch Änderung der Koppelung langsam so weit gesteigert bzw.

herabgedrückt wurde, bis die Glimmentladung zündete bzw. erlosch. Die Zündspannung war in gewissen Fällen instabil — sie sprang von einem kleinen Wert plötzlich auf das 3—4fache; außerdem ließ sich die minimale Brennspannung über einen größeren Druckbereich messen. Deshalb sind in Fig. 5 die minimalen Brennspannungen als Funktion des Druckes in Luft für verschiedene Frequenzen aufgetragen, um den allgemeinen Charakter der Abhängigkeit dieser Spannungen von der Frequenz zu zeigen. Der Elektrodenabstand war bei diesen Versuchen 8 mm.

Für eine Frequenz von $3,5 \cdot 10^7$ ist also bei etwa 0,4 mm Hg die minimale Brennspannung kleiner als $^1/_{10}$ des entsprechenden

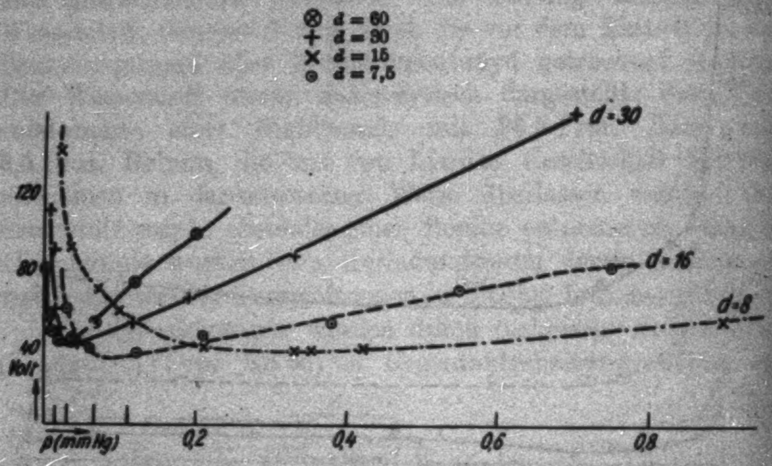


Fig. 6. Luft.

Wertes für Gleichspannung. Zugleich erkennt man, daß die Kurven sich mit abnehmender Frequenz schnell der Kurve für Gleichspannung nähern. Die kleinste Spannung, mit der sich in Luft gerade noch Entladung aufrecht erhalten ließ, war 28 Volt; die Spannungsminima liegen bei hohen Frequenzen bei niedrigeren Drucken als bei Gleichspannung. In den Figg. 6—8 ist die Abhängigkeit der minimalen Brennspannung vom Druck in Luft, Neon, Wasserstoff und Sauerstoff für eine Reihe verschiedener Elektrodenabstände ($d = 60$; 30; 15; 7,5 mm) bei einer Frequenz von $3,5 \cdot 10^7$ eingetragen. Die Minima der Kurven werden bei allen Gasen mit zunehmendem Elektrodenabstand schärfer und rücken entsprechend dem

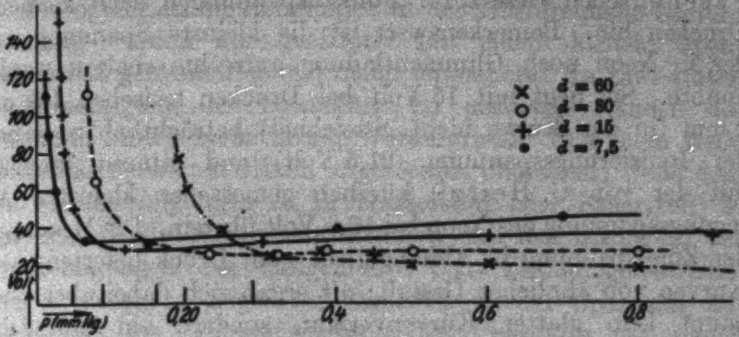


Fig. 7. Neon.

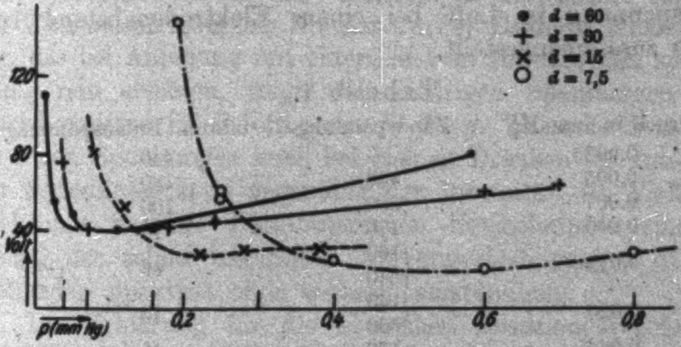


Fig. 8. Wasserstoff.

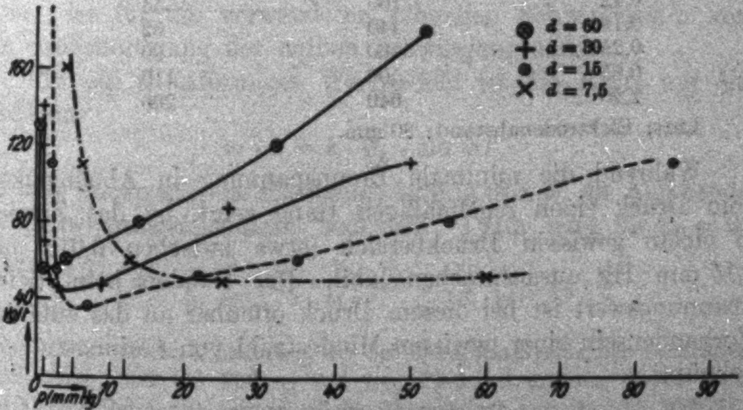


Fig. 9. Sauerstoff.

Paschenschen Gesetz für Funkenspannungen nach kleineren Drucken hin. Bemerkenswert ist die kleinste Spannung, mit der in Neon noch Glimmentladung aufrecht erhalten werden konnte. Sie liegt mit 15 Volt bei Drucken zwischen 1,5 und 2 mm (in der Kurve nicht gezeichnet) beträchtlich unterhalb der Ionisierungsspannung (21,5 Volt) und stimmt ungefähr mit der von G. Hertz[1]) kürzlich gemessenen kleinsten Anregungsspannung des Neon bei 16,6 Volt überein. Die Messungen der Zündspannung in Abhängigkeit vom Druck lieferten meist Kurven von ähnlicher Gestalt; oft ergab sich dabei aber überhaupt kein glatter Kurvenverlauf, sondern ein plötzliches Springen der Spannung von hohen auf tiefe Werte und umgekehrt. Als Beispiel dafür sind in der folgenden Tabelle die gemessenen Werte der Zündspannung und der minimalen Brennspannung in Luft bei einem Elektrodenabstand von 30 mm zusammengestellt.

Tabelle 1.

Druck in mm Hg	Zündspannung	minim. Brennspannung
0,0025	—	440
0,005	440	180
0,007	300	100
0,010	170	70
0,015	160 640	46
0,020	140 600	46
0,044	150	46
0,07	160	50
0,08	400	—
0,10	460	—
0,12	160	54
0,18	440	62
0,25	460	80
0,65	500	110
2,20	640	260

Luft; Elektrodenabstand: 30 mm.

Während die minimale Brennspannung in Abhängigkeit vom Druck einen regelmäßigen Gang zeigt, ist das Zünden in einem gewissen Druckbereich (etwa zwischen 0,015 und 0,15 mm Hg ausgesprochen labil. Das Zünden beim tiefen Spannungswert ist bei diesem Druck offenbar an das zufällige Vorhandensein einer gewissen Mindestzahl von Ladungsträgern geknüpft.

---

1) G. Hertz, Zeitschr. f. Phys. 18, S. 301. 1923.

Die optischen Erscheinungen in der Hochfrequenz-Glimmentladung wurden nur qualitativ mit einem kleinen Spektroskop mit geradsichtigem Prisma untersucht. In Luft traten bei Erniedrigung der Spannung die positiven Banden des Stickstoffs immer mehr in den Vordergrund. In reinem Neon behielt das Spektrum seinen allgemeinen Charakter; wenn dem Neon Verunreinigungen (z. B. Wasserstoff oder Sauerstoff) in so hohem Grade beigemischt wurden, daß das Spektrum der Verunreinigungen bei einigen 100 Volt Entladungspotential stark überwog, so zeigte bei Erniedrigung der Spannung auf 15—20 Volt die Glimmentladung den Charakter der reinen Neonentladung. In Wasserstoff machten sich bei kleinen Spannungen unerwünschte Verunreinigungen störend bemerkbar, besonders Stickstoff, solange ein Kippscher Apparat zur Wasserstofferzeugung benutzt wurde. Dasselbe Wasserstoffgas, das bei Anregung mit einem kleinen Induktorium spektral völlig rein erschien, zeigte bei niedrigen Spannungen noch starke positive Stickstoffbanden.[1] Beim Wasserstoff trat bei niedrigen Spannungen auch bei kleinen Drucken die Intensität der Serienlinien stets gegenüber der Intensität des Viellinienspektrums zurück. Diese optischen Erscheinungen sind auf Grund der schon bekannten Anregungsbedingungen der betreffenden Spektren ohne weiteres verständlich.

Die Erklärung für die abnormen Spannungsverhältnisse der Glimmentladung liegt in der folgenden Tatsache: die Zeit, die ein Elektron braucht, um unter dem Einfluß der an den Elektroden liegenden Spannung den Entladungsraum zu durchlaufen, ist für die verwendeten schnellen Schwingungen von der Größenordnung der halben Schwingungsdauer.

Für ein sinusförmiges Wechselfeld ist die Kraft auf ein Elektron

$$m \cdot \ddot{x} = e \cdot \mathfrak{E}_0 \cdot \sin w t,$$

wo e/m die spezifische Elektronenladung und E_0 die Amplitude der Schwingungsfeldstärke bedeutet. Dann wird für $v_0 = 0$:

$$v = \dot{x} = -\frac{e}{m} \cdot \mathfrak{E}_0 \cdot \frac{1}{w} \cdot \cos w t + \frac{e}{m} \cdot \mathfrak{E}_0 \cdot \frac{1}{w},$$

---

1) Dies ist die Umkehrung der bei Kanalstrahlversuchen bekannten Erscheinung, daß bei Füllung mit irgendwelchen anderen Gasen trotz sorgfältiger Reinigung immer wieder Wasserstoff auftritt, der hier aus den Elektroden stammt.

und der während einer halben Phase zurückgelegte Weg:

$$x = \int_0^{1/2} \dot{x}\,dt = \left[-\frac{e}{m}\cdot\mathfrak{E}_0\cdot\frac{1}{w^2}\cdot\sin w t + \frac{e}{m}\cdot\mathfrak{E}\cdot\frac{1}{w}\cdot t\right]_0^{\pi/w}$$

$$= \frac{e}{m}\cdot\mathfrak{E}_0\cdot\frac{\pi}{w^2}.$$

Daraus ergibt sich z. B. für eine Wellenlänge von 9 m und eine Amplitude von 16 Volt pro Zentimeter der vom Elektron während einer halben Phase zurückgelegte Weg zu rund 2 cm. Unter dem Einfluß des schnellen Wechselfeldes werden also die Elektronen (oder wenigstens viele Elektronen), die während einer halben Schwingungsdauer in einer Richtung beschleunigt worden sind, während der nächsten halben Schwingungsdauer wieder verzögert bzw. nach der entgegengesetzten Seite beschleunigt, bevor sie noch auf die Elektrode auftreffen und von dieser verschluckt werden können. Die Elektronen pendeln im Feld der Schwingung hin und her; zu Anfang zufällig vorhandene Elektronen erzeugen auf ihrem Weg durch Stoß neue, diese wieder neue usf., so daß aus dem Gasraum selbst heraus genügend viel Elektronen zur Unterhaltung der Entladung geliefert werden. (Damit fällt der Kathodenfall weg; denn der Kathodenfall ist diejenige Spannung, die die positiven Ionen durcheilen müssen, um beim Auftreffen auf die Kathode genügend viel Elektronen zur Unterhaltung der Entladung aus dieser herauszuschlagen.) Einen einfachen Beweis für die Richtigkeit unserer Erklärung liefert der folgende Versuch: Man unterhält die Glimmentladung dadurch, daß man die Wechselspannung, z. B. 60 Volt nur an eine Elektrode legt und die andere Elektrode auf dem konstanten Potential 0 hält. Bringt man jetzt die zweite Elektrode auf das konstante Potential + oder − 60 Volt, so erlischt die Glimmentladung sofort, trotzdem jetzt die maximale Potentialdifferenz zwischen den Elektroden auf das Doppelte gesteigert worden ist.

Die Entladung bei tiefen Spannungen wird also eine Erscheinung, die nur durch das Füllgas charakterisiert ist. Die Grenze bei tiefen Spannungen ist theoretisch durch die Ionisierungsspannung gegeben; unterhalb der Ionisierungsspannung können keine Ladungen neu gebildet werden. Bei unseren Versuchen wird die Ionisierungsspannung bei Sauerstoff und

Wasserstoff nicht ganz erreicht, bei Neon aber mit 15 Volt gegen 21,5 Volt unterschritten. Der Grund für diese Unterschreitung ist einerseits darin zu suchen, daß im Neon die Zahl der wirksamen ionisierenden Stöße besonders groß ist, so daß noch bis etwa zur niedrigsten Anregungsspannung das Leuchten unterhalten werden kann. Außerdem muß dabei aber noch eine sukzessive Ionisierung wirksam sein, deren erste Stufe, wenn die Ionisierung in 2 Prozessen vor sich gehen soll, zwischen 6,5 und 15 Volt liegen muß. Solche metastabilen Zustände sind für das Neonatom sehr wahrscheinlich, da sie beim Heliumatom längst beobachtet und gemessen worden sind.

Zum Schluß wollen wir noch eine Bemerkung an die Form der Kurven in Fig. 6—9 knüpfen. Wenn man von höheren Drucken ausgehend zu niedrigen Drucken fortschreitet, so wird die freie Weglänge der Elektronen größer. Damit wird auch die Wahrscheinlichkeit größer, daß ein Elektron auf seiner freien Weglänge, die zur Ionisation erforderliche Energie erhält; deshalb sinkt mit Abnahme des Druckes auch die Spannung, die zum Zünden bzw. zum Aufrechterhalten der Glimmentladung erforderlich ist. (Der sehr langsame Anstieg der Spannung bei Steigerung des Druckes in Neon ist offenbar auf die in Neon besonders große Zahl der rein elastischen Stöße zurückzuführen.) Bei weiterer Verringerung des Druckes biegen an einer gewissen Stelle die Kurven wieder nach oben um; die Spannung steigt bei weiterer Druckverringerung schnell an. Die Umbiegungsstelle liegt bei den verschiedenen Kurven angenähert bei Drucken, die sich umgekehrt wie die zugehörigen Elektrodenabstände verhalten. An der Umbiegungsstelle muß die mittlere freie Weglänge der Elektronen für die Ionisierung von der Größenordnung des Elektrodenabstandes sein. Wird nämlich der Druck darüber hinaus verringert, so nimmt die Ionisierungswirkung im Gasraum schnell ab, und die Spannung muß zur Unterhaltung der Gasentladung wesentlich gesteigert werden. In der Tabelle sind die aus den Kurven entnommenen Druckwerte an der Umbiegungsstelle für die verschiedenen Elektrodenabstände in Luft, Wasserstoff und Neon zusammengestellt. Auf Grund der Annahme, daß die freien Weglängen dem Druck umgekehrt proportional sind, sind daraus die gesuchten freien Weglängen bei 760 mm Hg berechnet. In die vorletzte Spalte sind die nach der kinetischen Gastheorie berechneten Werte aufgenommen (sie sind das $4 \cdot \sqrt{2}$-fache der in den Tabellen von Landolt-Börnstein 1923 enthaltenen Werte für die freien Weglängen der Moleküle).

Tabelle 2.

Elektrodenabstand a	Druck p in mm und $\frac{p \cdot a}{760} \cdot 10^5$				Beob. Weglänge $\times 10^5$ Mittelwert	Ber. Gaskin. fr. Wegl. $\times 10^5$	Beob. Weglänge / Gaskin. Weglänge
	60	30	15	7,5			
H_2	0,04	0,07	0,16	0,30			
	32	28	32	30	30	6,4	4,7
Ne	0,05	0,09	0,16	0,29			
	40	36	32	29	34	7,1	4,8
O_2	0,01	0,03	0,05	0,12			
	8	12	10	12	10	3,7	3,0
Luft	0,015	0,03	0,065	0,11			
	12	12	13	11	12	3,4	3,5

In die letzte Spalte der Tabelle ist der Quotient aus den beobachteten Mittelwerten und der gaskinetischen freien Weglänge der Elektronen eingetragen; er liegt zwischen 3 und 5. Wir schließen daraus, daß bei diesen Versuchen im Mittel etwa jeder 3.—5. gaskinetische Stoß zur Ionisierung geführt hat. Damit kommen wir, trotzdem die Zuverlässigkeit unserer Schlußweise naturgemäß nicht sehr groß sein kann, in gute Übereinstimmung mit den direkten Messungen der Sekundärstrahlungsausbeute von langsamen Kathodenstrahlen.

Zusammenfassung.

Mit schnellen ungedämpften Schwingungen läßt sich die Glimmentladung bei sehr tiefen Spannungen (bei Neon bis zu einer Scheitelspannung von 15 Volt herunter) und bei geringen Drucken erzeugen und unterhalten.

Diese Erscheinungen werden darauf zurückgeführt, daß Elektronen im Wechselfeld der Schwingung hin- und herpendeln und dadurch ihre ionisierende Wirkung vervielfachen können.

Die Abhängigkeit der minimalen Brennspannung und der Zündspannung vom Druck wird für verschiedene Frequenzen und verschiedene Elektrodenabstände untersucht in Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Neon. Aus den Messungen läßt sich die freie Weglänge der Elektronen zur Ionisierung berechnen.

Über die optischen Veränderungen der Glimmentladung beim Übergang zu tiefen Spannungen werden qualitative Beobachtungen gemacht.

Dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik haben wir für die Mittel zur Beschaffung von Apparaten und für die leihweise Überlassung von Apparaten zu danken.

München, Physikal. Inst. d. Universität. Mai 1925.

(Eingegangen 23. Mai 1925.)

5. *Über Beschleunigung von Kanalstrahlen;*
von Freda Hoffmann.

(Gekürzte Münchener Dissertation.)

---

§ 1. Die Methode.

In einem gewöhnlichen Entladungsrohr werden mäßig geschwinde Kanalstrahlen erzeugt. Die Beschleunigung erfolgt in einem direkt hinter der Kathode angebrachten starken longitudinalen Feld. Von dieser Anordnung waren drei Vorteile zu erwarten. Zunächst kann dem statischen beschleunigenden Feld eine mehrfach größere Spannung aufgezwungen werden, als der Entladungsröhre. Die Aufrechterhaltung einer Potentialdifferenz von 120000 Volt ließ sich ohne erhebliche Schwierigkeiten erreichen, nachdem einmal die geeignete Röhrenform gefunden war. Ferner war die Erzielung verhältnismäßig geschwindigkeitshomogener Strahlen wahrscheinlich. Legt man beispielsweise an das Entladungsrohr direkt eine Spannung von 50000 Volt, so könnten in dem entstehenden Kanalstrahl Teilchen all der Geschwindigkeiten enthalten sein, die einem Potentialgefälle von 50000 Volt an abwärts entsprechen. Legt man die gleiche Gesamtspannung so an, daß etwa am Entladungsrohr 10000 Volt, am beschleunigenden Feld dagegen 40000 Volt liegen, so werden die Geschwindigkeiten der Teilchen nur in einem dem Spannungsbereich von 50000—40000 Volt entsprechenden Geschwindigkeitsbereich variieren, da ja die große beschleunigende Spannung von allen Teilchen gleichmäßig durchlaufen wird. Allgemein werden die Strahlen um so homogener sein, je größer der Wert

$$\frac{V_b}{V_e} = \frac{\text{beschleunigende}}{\text{Entladungs-}}\ \text{Spannung}$$

ist.

Endlich schien die Erzielung besonders schneller Kanalstrahlen durch diese Methode aus folgender Überlegung wahrscheinlich. Erfahrungsgemäß erreichen in einer Entladungsröhre auch die schnellsten der entstehenden Kanalstrahlen, niemals die der angelegten Spannung V_s wirklich entsprechende Geschwindigkeit. Die „Ausnutzung“ der Entladungsspannung hängt davon ab, wie sich die Entladung ausbildet, indirekt also von der Röhrenform, der Elektrizitätsquelle, dem Vakuum und möglicherweise noch von anderen Faktoren in nicht genau bekannter Weise. Ein kleiner Teil des am Rohr liegenden Spannungsgefälles wird als Anodenfall und in der positiven Säule verbraucht, während für die Beschleunigung der Kanalstrahlen nur der Kathodenfall in Betracht kommt. Eine weitere Geschwindigkeitsabnahme wird durch Zusammenstöße der beschleunigten Teilchen mit ruhenden Teilchen des Gasrestes im Rohr und dadurch verursachte Umladung bewirkt, d. h. die freie Weglänge des positiv geladenen Teilchens wird bei mäßigem Druck im Entladungsrohr kürzer sein als die ganze Länge des Kathodenfalles.

Beide Ursachen für die geringe Spannungsausnützung fallen bei Anwendung des statischen beschleunigenden Feldes fort. Denn jedes Teilchen durchläuft erstens tatsächlich das ganze Potentialgefälle und hat zweitens wegen des extremen Vakuums im Beobachtungsraume keine Gelegenheit zu Zusammenstößen.

§ 2. Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben.

In einem Entladungsrohr von 4 cm Durchmesser und 43 cm Länge mit seitlich angesetzter Aluminiumanode *A* und aluminiumplattierter Eisenkathode *K* werden die Kanalstrahlen erzeugt. Sie durchlaufen die Durchbohrung der Kathode und des messingnen Kugelschliffs *k*, mittels dessen der ganze Entladungsraum *E* gegen den Beobachtungsraum *B* gedichtet werden kann. Am Ende des Kugelschliffs befindet sich eine Aluminiumsiebplatte S_1, der in 1,5 cm Entfernung eine Siebplatte S_2 gegenübersteht. Zwischen S_1 und S_2 liegt das beschleunigende Feld. S_2 bildet den Abschluß eines 2,6 m weiten, 50 cm langen Aluminiumzylinders *Z*, indem die beschleunigten Kanalstrahlen, geschützt vor dem störenden Einfluß etwaiger Raumladungen der Glaswände des Beobachtungsraumes, verlaufen. Durch eine Blende b_2 mit 1 mm breitem, 4 mm langem Schlitz wird ein schmales Bündel ausgeblendet, dicht vor einem ablenkenden Feld, das zwischen den 1 cm langen, 8 mm hohen

Kondensatoren *c* liegt. Die Kanalstrahlen treffen schließlich einen den Beobachtungsraum abschließenden Zinksulfidschirm *P*.

Es wurde mit der Wienschen Durchströmungsmethode gearbeitet. In *g* strömte das Gas ein und wurde innerhalb

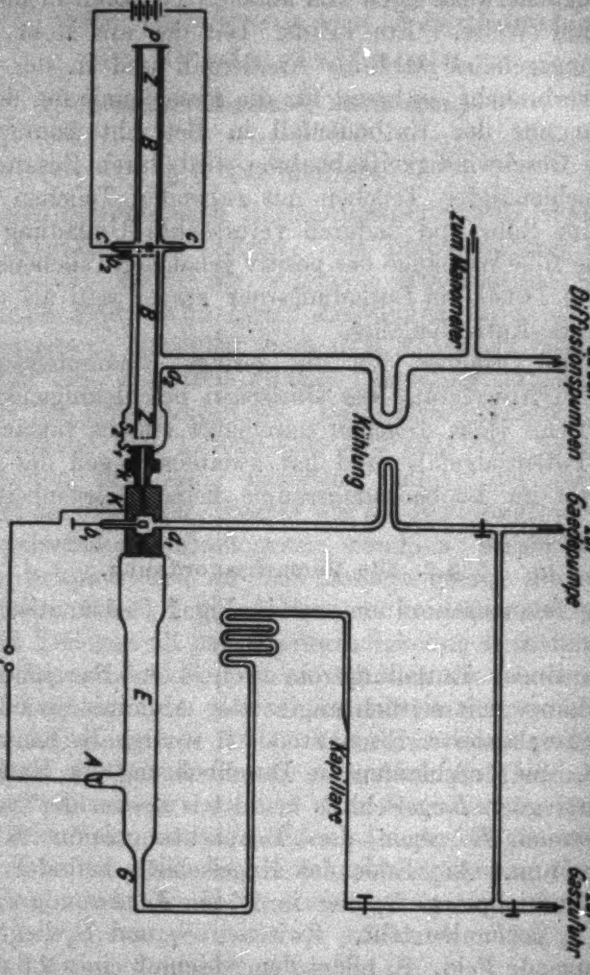

P
Z
B
c
c
b_2
B
d_2
Z
S_2
S_1
K
K
K'
b_1
d_1
J
E
A
G
Kühlung
Kapillare
zum Manometer
zu den Diffusionspumpen
zur Gaedepumpe
zur Gaszufuhr

Fig. 1 ($^1/_3$ nat. Größe).

der Kathode in d_1 durch eine rotierende Gaedepumpe abgepumpt. Diese diente gleichzeitig als Vorpumpe für zwei parallel geschaltete, in d_2 wirkende Diffusionspumpen, die den Beobachtungsraum auf höchst möglichem Vakuum hielten.

Die beträchtliche Länge und geringe Weite des Kathodenkanals — die Bohrung zwischen Entladungsraum und d_1 ist

35 mm lang und 1 mm weit, zwischen d_1 und dem Kugelschliff 65 mm lang und 0,7 mm weit — erleichterte die Aufrechterhaltung einer großen Druckdifferenz zwischen Entladungs- und Beobachtungsraum. Durch die in einem Schliff drehbare Blende b_1 konnte der Kanalstrahl innerhalb der Kathode vollkommen abgeblendet werden.

Einen schematischen Überblick über die Schaltungsweise bei Beobachtungen mit beschleunigendem Feld gibt Fig. 2. Der positive Pol der Elektrizitätsquelle J liegt an dem einen Ende h_1 eines langen Holzwiderstandes H, dessen anderes Ende h_3 ebenso wie der negative Pol der Maschine geerdet ist. Mittels des verschiebbaren Kontaktes h_2 kann ein beliebiger Betrag der Gesamtspannung abgegriffen werden. Das Entladungsrohr liegt zwischen h_1 und h_2, das beschleunigende Feld zwischen h_2 und h_3. F_1 und F_2 sind Spannungsmesser.

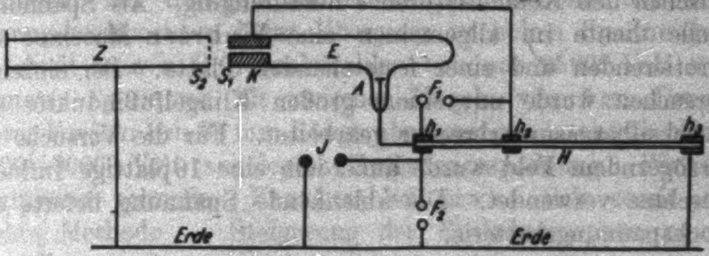


Fig. 2.

Wasserstoff wurde im Kippschen Apparat erzeugt und über Phosphorpentoxyd getrocknet, Sauerstoff durch Erhitzen von Kaliumpermanganat gewonnen, Quecksilberdampf durch Kühlung mit flüssiger Luft fern gehalten.

Der Druck im Beobachtungsraum wurde mit einem McLeodschen Manometer gemessen und war bei allen mitgeteilten Versuchen kleiner als 10^{-7} mm.

§ 3. Die Beobachtungen.

1. Gang der Untersuchung.

Zu Beginn jeder Untersuchung wurden die Elektroden des Entladungsrohres und des beschleunigenden Feldes durch starke Induktorströme entgast, während der in g ständig zuströmende Wasserstoff oder Sauerstoff in d_1 und d_2 abgepumpt wurde. Bei den Versuchen mit beschleunigendem oder

oder verzögerndem Feld wurde dann die Pumpleitung d_1 oberhalb der Kathode zugeschmolzen, um die zeitweise hoch aufgeladene Kathode von den Diffusionspumpen und von der übrigen Apparatur zu isolieren.

Es wurde nun Spannung an das Entladungsrohr und gegebenenfalls auch an das beschleunigende Feld gelegt. Durch Drehung des Entladungsrohres gegen den Beobachtungsraum mittels des Kugelschliffs wurde der Kanalstrahl dann so zentriert, daß er durch die Blende b_2 und genau in der Mitte zwischen den Kondensatoren c hindurchging. Als Spannungsquelle diente im allgemeinen eine Wehrsen-Maschine mit 2 rotierenden und einer feststehenden Platte. Bei einzelnen Versuchen wurde mit einem großen Klingelfußinduktor und Quecksilbergasunterbrecher gearbeitet. Für die Versuche mit verzögerndem Feld wurde außerdem eine 10plattige Influenzmaschine verwendet. Die ablenkende Spannung lieferte eine Hochspannungsbatterie.

Die Kanalstrahlen wurden mit einer Spannung von bekannter Größe abgelenkt, die Größe der Ablenkung auf dem Phosphoreszenzschirm gemessen, und aus der Ablenkung in bekannter Weise die Geschwindigkeit der Strahlen errechnet. Diese wurden mit der Geschwindigkeit verglichen, die nach den an das Rohr und an das beschleunigende Feld angelegten Spannungen maximal hätte erreicht werden müssen. Man erhielt so unter verschiedenen Bedingungen den Ausnutzungskoeffizienten, wie im einzelnen bei den Versuchen direkt angegeben ist. Für die Spannungen werden stets die nachstehenden Bezeichnungen benutzt werden.

$$\text{angelegte}\left\{\begin{array}{l}\text{Entladungs-}\\ \text{beschleunigende}\\ \text{Gesamt-}\end{array}\right\}\text{Spannung}\;\begin{array}{l}=V_e\\ =V_b\\ =V_g\end{array}$$

$$\text{ausgenutzte}\left\{\begin{array}{l}\text{Entladungs-}\\ \text{beschleunigende}\\ \text{Gesamt-}\end{array}\right\}\text{Spannung}\;\begin{array}{l}=\bar{V}_e\\ =\bar{V}_b\\ =\bar{V}_g\end{array}$$

Die überstrichenen Größen sind aus den tatsächlich erreichten Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen errechnet. Die unüberstrichenen Größen wurden mit geeigneten Spannungsmessern direkt ermittelt. Als Ausnutzungskoeffizient A_i wird die Größe $\bar{V}_i/V_i$ ($i = b, e, g$) bezeichnet.

2. Untersuchungen ohne beschleunigendes Feld.

Zunächst wurde der, wie schon erwähnt, für jedes Entladungsrohr verschieden große Ausnutzungskoeffizient A für die unbeschleunigten Kanalstrahlen ermittelt. Er ergab sich in einem Spannungsbereich von 8000—25000 Volt angelegter Entladungsspannung bei Benutzung der **Wehrsen**-Influenzmaschine zu etwa 0,57, was einer Geschwindigkeitsausnutzung von etwa 75 Proz. entspricht. Dieser Wert liegt im Bereich der von anderen Beobachtern angegebenen Ausnutzungen. Auffallend war dagegen die erhebliche Abnahme des Ausnutzungskoeffizienten beim Übergang zu hohen Spannungen. So erhielt man z. B. Kanalstrahlen von nur 25000 Volt ausgenutzter Spannung, als zwischen Kugeln von 5 cm Durchmesser Funken von 38 mm Länge übersprangen — entsprechend 85000—90000 Volt angelegter Entladungsspannung. Für die Gewinnung schneller Kanalstrahlen erwies sich somit die direkte Methode — Steigerung der Entladungsspannung — als völlig ungeeignet.

Über das Absinken des Ausnutzungskoeffizienten bei extrem hohen Entladungsspannungen finden sich in der Lieratur bisher noch keine Angaben, was nicht wunder zu nehmen braucht, da alle Kanalstrahluntersuchungen mit verschwindenden Ausnahmen in Spannungsgebieten durchgeführt wurden, für die diese Größe noch annähernd konstant ist. Doch zeigen auch die aus Angaben von **Wien**[1]) und von **Rüchardt**[2]) umgerechneten Ausnutzungswerte bereits deutlich eine Neigung zur Abnahme in dem angegebenen Sinn (vgl. Figg. 3 und 4). Die genaue Verfolgung der Änderung von V_g/V_e mit wachsender Spannung wird außerordentlich erschwert durch die Unzuverlässigkeit der üblichen Spannungsmessungen oberhalb 30000 Volt. Im Gebiet von 20000—28000 Volt wurde eine Messungsreihe gleichzeitig mit der Potentialwage und mit der Funkenstrecke aufgenommen. Der Vergleich der beiden Spannungskurven ergab eine gewisse Unsicherheit der Funkenstreckenmessung schon in diesem Bereich. Diese Unsicherheit liegt nicht eigentlich in der Funkenstreckenmessung selbst, sondern in den ruckartigen Störungen im Entladungs- bzw.

---

1) **V. Wien**, Ann. d. Phys. **33**. S. 871. 1910.

2) **E. Rüchardt**, Habilitationsschrift München (Ann. d. Phys. **71**. S. 377. 1923).

Beschleunigungsfeld beim Funkenübergang, die besonders bei hohen Spannungen sehr lästig sind und die Möglichkeit von genau gleichzeitigen Phosphoreszenz- und Spannungsbeobachtungen verringern. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Schwankungen bei bedeutend höheren Spannungen — 70 bis 80 mm Funken, also über 100000 Volt — noch zunehmen. Für definitive Messungen konnte also die Funkenstrecke nicht verwendet werden. Da jedoch die zur Verfügung stehende Potentialwage nur Spannungsmessungen bis 28000 Volt gestattete, und bis zu diesem Wert noch leidliche Konstanz des Ausnutzungskoeffizienten besteht, so konnte das Absinken nicht quantitativ genau verfolgt werden. Qualitativ wurde die Erscheinung sehr häufig geprüft. Tab. 1 gibt einige Messungsresultate einer Beobachtungsreihe:

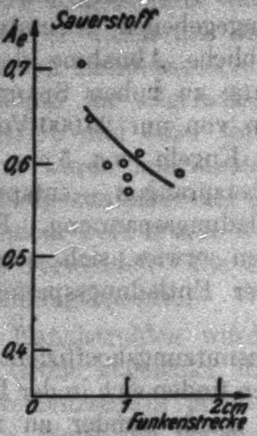


Fig. 3.

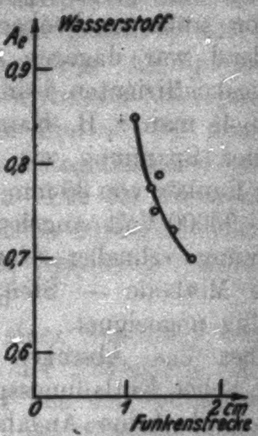


Fig. 4.

Tabelle 1.

Funkenstrecke	V_e	$\bar{V}_e$	A_e	
12,5 mm	39000	17000	0,44	Influenzmaschine
20,0	57000	22500	0,39	
38,0	85000	25000	0,29	

Spalte 1 enthält die Funkenlängen zwischen Kugeln von 5 cm Durchmesser, deren eine geerdet war, Spalte 2 die Entladungsspannung, Spalte 3 die aus der Ablenkung der Strahlen errechnete ausgenutzte Spannung, Spalte 4 den Ausnutzungskoeffizienten. In Fig. 5 ist die Änderung des Ausnutzungskoeffizienten A_e graphisch dargestellt. Es wurde mit Wehrsenmaschine und Wasserstoff gearbeitet. Bei Verwendung eines Induktors sind die absoluten Werte von A_e stets noch kleiner.

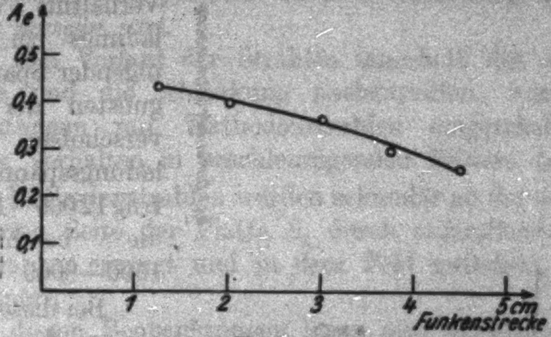


Fig. 5.

3. Untersuchungen mit beschleunigendem Feld.

Bei diesen Versuchen wurde die Anode hoch aufgeladen, beispielsweise auf 80000 Volt. Das Potentialgefälle im Rohr stellte sich dann gemäß dem dort herrschenden Druck ein und konnte außerdem durch das in § 3 beschriebene Holzpotentiometer reguliert werden. Der Aluminiumzylinder *Z* war geerdet. Im Beobachtungsraum war der Druck unmeßbar niedrig. Dieses extreme Vakuum war nötig zur Aufrechterhaltung des hohen statischen Feldes.

Die Erwartung, daß die Ausnutzung der beschleunigenden Spannung vollkommen sein würde, erfüllte sich nicht. Es ergab sich das sonderbare Resultat, daß auch im konstanten elektrischen Feld bei äußerstem Vakuum der tatsächliche Geschwindigkeitszuwachs der Kanalstrahlen nur einen Bruchteil des theoretisch zu erwartenden betrug. Die Untersuchungen erstreckten sich nun auf Feststellung des Ausnutzungskoeffizienten im statischen, beschleunigenden Feld im Vergleich zu dem im Entladungsrohr. Dazu wurden hintereinander drei Messungsreihen aufgenommen.

Zuerst wurde ohne beschleunigendes Feld gemessen. Die Spannung am Entladungsrohr wurde von 7500—25000 Volt variiert.

Zweitens wurde an das Entladungsrohr eine ziemlich konstante niedrige Spannung von 8000—11000 Volt gelegt, und das beschleunigende Feld von 7500—25000 Volt gesteigert, so daß die Strahlen eine Gesamtspannung von 15500—36000 Volt durchliefen.

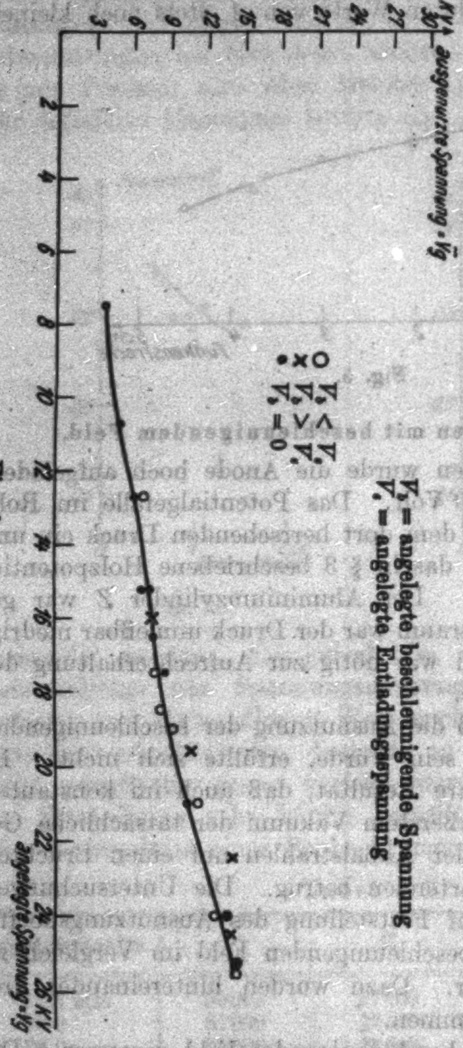


Fig. 6.

Drittens wurde das Verhältnis von Entladungs- zu beschleunigender Spannung zugunsten der ersteren verschoben. Die Entladungsspannung betrug 12000—17000 Volt, die beschleunigende 1500—8000 Volt.

Bei diesen Messungen wurde größtes Gewicht auf genaue Spannungsmessung gelegt und daher nur in dem für die Potentialwage zugänglichen Gebiet gemessen. Die Wägungen an der Potentialwage wurden gleichzeitig mit den Ablenkungsmessungen am Phosphoreszenzschirm von einem zweiten Beobachter gemacht. Das Ergebnis veranschaulicht Fig. 6.

Auf der Ordinatenachse ist die ausgenutzte Gesamtspannung, auf der Abszissenachse die jeweils angelegte Gesamtspannung aufgetragen.

In Fig. 6 entsprechen die Punkte der 1., die Kreuze der 2., die Kreise der 3. oben angeführten Messungsreihe. Es war zu erwarten, daß die Kreuzkurve erheblich über der Kreiskurve, und diese wieder über der Punktkurve liegen würde.

Anstatt dessen zeigt Fig. 6 keinerlei Auseinanderfallen der Beobachtungspunkte in 3 Kurven. Innerhalb der Versuchsfehler liegen Kreuze, Kreise und Punkte genau auf derselben Kurve. Das bedeutet, *daß der Ausnutzungskoeffizient für das Entladungsrohr und für das statische beschleunigende Feld im Vakuum derselbe war.*

Um den Verlauf der Strahlen innerhalb des Aluminiumzylinders und die Ablenkung nachzuprüfen, wurden einige Beobachtungen mit Kathodenstrahlen eingeschaltet, deren normales Verhalten in beschleunigenden Feldern bekannt ist.

Die Kathodenstrahlen wurden sekundär an der der Kathode zugekehrten Seite der Platte S_1 durch auftreffende langsame Kanalstrahlen erzeugt und in dem Feld zwischen S_1 und S_2 beschleunigt.

Bei diesen Beobachtungen lagen also dieselben Versuchsbedingungen vor wie für Kanalstrahlen, welche eine verschwindend geringe Entladungsspannung durchlaufen und ihre Geschwindigkeit fast ausschließlich in dem beschleunigenden Feld erhalten.

Der Ausnutzungskoeffizient betrug für Kathodenstrahlen 0,90; das bedeutet eine Geschwindigkeitsausnutzung von 95 Proz. Diese Ergebnisse zeigen, daß zwischen S_1 und dem Phosphoreszenzschirm und auch bei den Spannungsmessungen keine Störungen vorlagen, die zur Erklärung der geringen Beschleunigung von Kanalstrahlen in statischen Feldern herangezogen werden könnten. Denn solche Fehler hätten auch bei den Kathodenstrahlmessungen störend wirken müssen.

§ 4. Ergebnisse.

1. Homogenität.

Mit der geschilderten Versuchsanordnung konnten sehr homogene Kanalstrahlen hergestellt werden. Während bei den nur im Entladungsrohr beschleunigten Kanalstrahlen der Phosphoreszenzschirm etwa wie in Fig. 7a erscheint, zeigte er bei Verwendung starker statischer Felder und geringer Entladungsspannung etwa ein Aussehen wie Fig. 7b. Das den kleineren Geschwindigkeiten zugehörige Ende des abgelenkten Streifens ist nicht mehr sichtbar. Das bedeutet, daß die Zahl der langsamen Teilchen außerordentlich gering ist. Es konnten ohne Schwierigkeit Strahlen hergestellt werden, bei denen das abgelenkte Bündel nicht breiter erschien als das Bild des neutralen Flecks — also praktisch vollkommen homogene Strahlen.

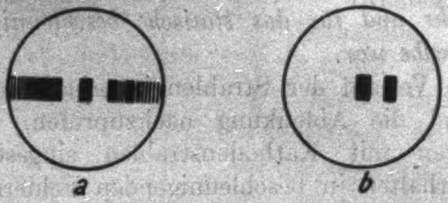


Fig. 7.

Die schnellsten Kanalstrahlen hatten eine Geschwindigkeit von $3 \cdot 10^8$ cm/sec. Das für ein Vorhandensein von Szintillationen charakteristische Flackern des Phosphoreszenzfleckes, wie es Hammer und von Dechend[1]) beschreiben, konnte auch mit gut ausgeruhtem Auge und stark vergrößernder Lupe nicht bemerkt werden. Erzeugt man Kanalstrahlen von dieser Geschwindigkeit ohne beschleunigendes statisches Feld nur im Entladungsrohr, so wird die Entladung selbst sehr flackernd und unregelmäßig. Es ist vielleicht nicht ganz ausgeschlossen, daß diese Erscheinung irrtümlich als Szintillation gedeutet wurde.

§ 5. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben zur Erzeugung homogener Kanalstrahlen.

2. Szintillationen von Kanalstrahlen werden nicht beobachtet.

Hrn. Geheimrat W. Wien sage ich für die Anregung zu der vorstehenden Untersuchung und für das ständige fördernde Interesse meinen aufrichtigsten Dank. Hrn. Dr. Rüchardt danke ich für viele Ratschläge und für die freundliche Überlassung seiner zehnplattigen Influenzmaschine.

---

[1]) von Dechend und Hammer, a. a. O.

(Eingegangen 19. Mai 1925.)

6. *Zur vorstehenden Arbeit von Frl. Hoffmann „Über Beschleunigung von Kanalstrahlen“;*

von W. Wien.

Die von Frl. **Hoffmann** gemachte Beobachtung, daß die Kanalstrahlen auch im hohen Vakuum durch ein elektrisches Feld nicht die volle, der Feldstärke entsprechende Beschleunigung erhalten, sondern nur einen Bruchteil, der mit dem in der Röhre selbst erhaltenen ungefähr übereinstimmt, war so wenig verständlich, daß eine neue Beobachtung erforderlich schien. Denn eine geringere Ausnutzung der wirkenden Spannung kann nur durch Umladungen erklärt werden, wenn ein positiv geladenes Teilchen einen Teil des Feldes im ungeladenen Zustande durchläuft. Diese Umladungen sind nun in der gasgefüllten Entladungsröhre sicher vorhanden, aber im hohen Vakuum ist die freie Weglänge der geladenen Teilchen so groß, daß nennenswerte Umladungen nicht eintreten können. Auch die Beobachtung von Frl. **Hoffmann**, daß die beschleunigten Kanalstrahlen homogen werden, spricht gegen das Auftreten von Umladungen.

Ich habe daher die Versuche mit einer etwas abgeänderten Anordnung wiederholt. Die wesentlichen Teile des Apparates von Frl. **Hoffmann** wurden beibehalten und nur folgende Abänderungen vorgenommen.

Der Kugelschliff zum Drehen des Beobachtungsrohres wurde fortgelassen, dafür war der Aluminiumzylinder Z verschiebbar eingerichtet. Er konnte in der Längsrichtung durch ein Zahngetriebe, das mit Hilfe eines Schliffs bewegt werden konnte, verschoben werden. Der ablenkende Kondensator c blieb an seiner Stelle, seine Zuleitungen waren durch lange Schlitze im Zylinder Z geführt. Der Kondensator c wurde so verändert, daß die beiden Platten auf Hartgummiplatten, die zwischen ihnen lagen, aufgeschraubt wurden. Es konnte so der Abstand der Platten durch Messung der Dicke der Hartgummiplatten genau gemessen werden und er veränderte sich auch bei Anwendung starker elektrischer Felder nicht. Schließlich wurde parallel zu dem beschleunigenden Feld eine Gleichrichterröhre mit Glühkathode gelegt.

Für die Beobachtung wurden die Pole einer Wehrsen-Influenzmaschine an die Anode der Entladungsröhre und an den Zylinder *Z* der Beobachtungsröhre gelegt. Der Strom geht dann durch die Entladungsröhre und die Gleichrichterröhre. Durch Änderung des Drucks in der Entladungsröhre kann man dort eine beliebige Spannung herstellen, ebenso in der Gleichrichterröhre durch Änderung des Glühstroms.

Der bei *P* auf dem Fluoreszenzschirm erscheinende Fleck wurde durch Anlegen und Kommutieren einer Spannung an *C* verschoben. Die Verschiebung wurde so gemessen, daß auf der Platte *P* Streifen schwarzen Papiers so befestigt wurden, daß der Rand gerade mit dem Rand des Fluoreszenzstreifens zusammenfiel. Diese Beobachtung konnte auch im Dunkeln gut ausgeführt werden. Mit Hilfe einer genauen Schublehre wurde dann im Hellen der Abstand der Papierstreifen und damit die Ablenkung des Fluoreszenzflecks gemessen. Die Beobachtungen ergaben zunächst, daß bei Veränderung der Länge des Raumes, in welchem die Beschleunigung der Kanalstrahlen erfolgte, bei unveränderter beschleunigender Spannung die Ablenkung durchaus unverändert blieb. Die Länge des Zwischenraums zwischen der Kathode und dem Zylinder *Z*, wo sich das beschleunigende Feld befindet, wurde von 3 mm bis 4 cm verändert, ohne daß irgendeine Veränderung in der Ablenkung zu bemerken gewesen wäre. Wenn irgendwelche Umladungen stattfinden würden, so müßten sie sich auf einer längeren Strecke mehr bemerkbar machen, was die Beobachtungen nicht ergaben, die mit beschleunigenden Spannungen von 40000 bis 80000 Volt ausgeführt wurden, während an der Röhre eine Spannung von 10000 Volt lag.

Es wurden nun die elektrostatischen Ablenkungen der Kanalstrahlen und gleichzeitig die gesamte Spannung, die an der Röhre und dem beschleunigenden Felde lag, durch eine Funkenstrecke gemessen.

Ist V die beschleunigende Spannung der Kanalstrahlen, V_1 die ablenkende Spannung des Kondensators, x die im elektrischen Felde zurückgelegte Strecke, b der außerhalb des Feldes zurückgelegte Weg, l der Abstand der Kondensatorplatten, y_e die Ablenkung auf den Fluoreszenzschirm, so ist

$$V = V_1 \frac{4\, y_e\, l}{x^2 + 2\, b\, x}\,.$$

Bei den Beobachtungen war $l = 3{,}2$ mm, $x = 10$ mm, $l = 350$ mm. Die ablenkende Spannung wurde einer kleinen Akkumulatorenbatterie entnommen und durch ein Präzisionsvoltmeter dauernd kontrolliert. Sie betrug meistens 280 Volt.

Die Gesamtspannung wurde durch eine Funkenstrecke mit Kugeln von 5 cm Durchmesser gemessen, die mit einer Quecksilberbogenlampe aus Quarz bestrahlt wurde. Zur Kontrolle dienten noch Funkenstrecken mit kleineren Kugeln. Die Spannung an der Röhre wurde durch ein Braunsches Elektrometer bis 10000 Volt gemessen. Von der an die Röhre gelegten Spannung wurden 50 Proz. zur Beschleunigung der Kanalstrahlen aufgewendet. Vergleicht man also Gesamtspannung mit der aus der Ablenkung berechneten, so müssen zu dieser noch 50 Proz. der Röhrenspannung hinzugefügt werden.

Es sind nur höhere Spannungen zwischen 40000 und 80000 Volt gemessen, da niedrige Spannungen wegen der Ungenauigkeit der Bestimmung des Anteils der Beschleunigung in der Röhre unsicher werden.

Tabelle 1.

Gemessen Volt	Berechnet Volt	Röhrenspannung Volt
58000	60200	10000
65000	66600	10000
72000	75000	10000
59000	63000	8000
60000	57500	8000
61000	59200	8000
52000	51500	8000
42000	41500	8000
61000	58200	4000

Die Zahlen geben keine Anhaltspunkte dafür, daß die Beschleunigung im hohen Vakuum nicht im vollen Betrage erfolgen sollte.

Woher die Abweichungen bei Frl. Hoffmann gekommen sind, habe ich nicht mehr feststellen können.

Jedoch bleibt die Methode und die Anordnung zur Erzeugung schneller Kanalstrahlen um so mehr bestehen und auch das Ergebnis, daß bei den beschleunigten Kanalstrahlen Szintillationen nicht beobachtet werden konnten, bleibt unberührt. Die für meine Beobachtungen verwendete Anordnung mit einem verschiebbaren Metallzylinder war glastechnisch sehr schwierig herzustellen. Sie ist von Hrn. Werkmeister Knöllinger mit großer Ausdauer ausgeführt, wofür ich ihm hiermit noch besonders danke.

München, Physikalisches Institut der Universität,
Mai 1925.

7. Die molekulare Lichtzerstreuung in festen isotropen Körpern und Flüssigkeiten;

von Richard Gans.

Im folgenden soll die Theorie der molekularen Lichtzerstreuung in festen isotropen Körpern behandelt werden. Gleichzeitig verfolgen wir aber noch einen anderen Zweck. Die Versuche zeigen, daß das in Flüssigkeiten, Gasen und Dämpfen seitlich zerstreute Licht teilweise depolarisiert ist, eine Erscheinung, die die Anisotropie der Volumelemente mit Sicherheit beweist. Es fragt sich nun, wie wir uns eine solche Anisotropie, die man bei idealen Flüssigkeiten und Gasen makroskopisch nicht kennt, rein phänomenologisch erklären können und ob die Ableitungen von **Einstein**[1]) bzw. **Lorentz**[2]) nicht einer Verbesserung bedürfen.

Die naheliegende Annahme, eine Flüssigkeit könnte aus ungeordneten, festen Kristallen aufgebaut sein, ähnlich wie ein amorpher fester Körper pseudokristallinisch sein kann, ist nicht zulässig, denn eine solche Pseudoflüssigkeit müßte, wie sich leicht zeigen läßt, schon in ihren kleinsten Teilen eine wahre Flüssigkeit sein, damit sie, als Ganzes genommen, sich elastisch wie eine Flüssigkeit verhielte. Der Ausweg, welcher bleibt, wäre, anzunehmen, daß in der Flüssigkeit feste Mikrokristalle schwimmen, jedoch würde der Mechanismus dadurch zu verwickelt, als daß es erwünscht wäre, ohne zwingenden Grund zu dieser Hypothese Zuflucht zu nehmen.

Deshalb wollen wir das Problem in anderer Weise angreifen. Geht man vom festen isotropen Körper aus, so hängt die Lichtzerstreuung, wie wir sehen werden, von folgenden vier Konstanten ab:

---

1) A. **Einstein**, Ann. d. Phys. [4] 33.

2) H. A. **Lorentz**, Les théories statistiques en thermodynamique. Leipzig u. Berlin 1916. S. 42.

1. von dem Widerstande H gegen Volumänderungen $\left(\frac{1}{H} = \text{Kompressibilität}\right)$;

2. von dem Widerstande K gegen Formänderung bei konstant bleibendem Volumen (K = Torsionsmodul);

3. von der Änderung δ der optischen Dielektrizitätskonstante mit einer Volumvergrößerung;

4. von der Änderung δ' der optischen Dielektrizitätskonstante mit einer Formänderung ohne Änderung des Volumens.

Gehen wir zur Grenze der Flüssigkeit über, so werden K und δ' Null, während H und δ endlich bleiben. In den Endformeln für feste Körper kommt aber der Ausdruck δ'^2/K vor. Dieser kann endlich bleiben, wenn δ' und K sich der Null nähern, und einen für jeden Stoff charakteristischen endlichen Wert annehmen. Die so gewonnenen Formeln sind in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Setzt man dagegen von vornherein, wie **Einstein** und **Lorentz** das tun, $\delta' = 0$ und $K = 0$, so fällt δ'^2/K in den Endformeln weg, und diese stehen im Gegensatz zum experimentellen Befund.

§ 1. Die Strahlung des zerstreuten Lichtes.

Wir nehmen an, daß in einem festen, isotropen Körper Schwankungen in der Lage der Massenteilchen auftreten können, die wir durch die Verschiebungskomponenten u, v, w charakterisieren wollen. Dadurch werden Verzerrungen hervorgerufen, die durch

$$a = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad b = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad c = \frac{\partial w}{\partial z}; \quad l = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}\right);$$

$$m = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right); \quad n = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right)$$

gegeben sind.

Die optische Dielektrizitätskonstante, die bei fehlenden Verzerrungen den konstanten Wert ε_0 habe, wird durch die Deformationen zu dem Tensor¹)

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Delta_{11} = \varepsilon_{11} - \varepsilon_0 = \delta(a+b+c) + \delta' a & \Delta_{23} = \Delta_{32} = \varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} = \delta' l \\ \Delta_{22} = \varepsilon_{22} - \varepsilon_0 = \delta(a+b+c) + \delta' b & \Delta_{31} = \Delta_{13} = \varepsilon_{31} = \varepsilon_{13} = \delta' m \\ \Delta_{33} = \varepsilon_{33} - \varepsilon_0 = \delta(a+b+c) + \delta' c & \Delta_{12} = \Delta_{21} = \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \delta' n. \end{array} \right.$$

---

1) F. **Pockels**, Ann. Phys. u. Chem. **37**. 1889. S. 160. Man beachte, daß bei **Pockels** $y_z = 2l$; $z_x = 2m$; $x_y = 2n$ ist.

Findet eine solche Schwankung in einem einzigen Volumelement $d\tau$ statt, dessen Lineardimensionen klein gegen die Wellenlänge sind, so berechnet sich das elektromagnetische Feld des zerstreuten Lichtes aus dem Hertzschen Vektor

$$\left\{\begin{aligned}\mathfrak{Z}_x &= \frac{\varDelta_{13}\,d\tau}{4\pi\varepsilon r}\mathfrak{A}\cos\omega\left(t-\frac{r}{v}\right)\\ \mathfrak{Z}_y &= \frac{\varDelta_{23}\,d\tau}{4\pi\varepsilon r}\mathfrak{A}\cos\omega\left(t-\frac{r}{v}\right)\\ \mathfrak{Z}_z &= \frac{\varDelta_{33}\,d\tau}{4\pi\varepsilon r}\mathfrak{A}\cos\omega\left(t-\frac{r}{v}\right).\end{aligned}\right. \tag{2}$$

Hier ist $\mathfrak{A}$ die Amplitude der einfallenden linear polarisierten ebenen Welle, deren elektrischer Vektor in der z-Richtung schwingt.

Aus $\mathfrak{Z}$ ergibt sich das elektromagnetische Feld mittels der Gleichungen

$$\mathfrak{E} = \operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{Z} - \frac{1}{v^2}\ddot{\mathfrak{Z}}; \quad \mathfrak{H} = \frac{c}{v^2}\operatorname{rot}\dot{\mathfrak{Z}},$$

und so folgt für den Absorptionskoeffizienten

$$h = \frac{8\pi^3}{3\lambda_0{}^4}\left(\overline{\varDelta_{13}^2} + \overline{\varDelta_{23}^2} + \overline{\varDelta_{33}^2}\right)d\tau \tag{3}$$

und für den Depolarisationsgrad

$$\Theta = \frac{\overline{\varDelta_{13}^2}}{\overline{\varDelta_{33}^2} - \overline{\varDelta_{13}^2}}. \tag{4}$$

§ 2. Berechnung der Mittelwerte.

Es handelt sich also darum, die Mittelwerte $\overline{\varDelta_{13}^2}$, $\overline{\varDelta_{23}^2}$, $\overline{\varDelta_{33}^2}$ zu ermitteln.

Nach (1) gilt

$$\left\{\begin{aligned}&\overline{\varDelta_{13}^2} = \delta'^2\,\overline{m^2};\ \overline{\varDelta_{23}^2} = \delta'^2\,\overline{l^2};\\ &\overline{\varDelta_{33}^2} = \delta^2\,\overline{(a+b+c)^2} + 2\delta\delta'\,\overline{c(a+b+c)} + \delta'^2\,\overline{c^2}.\end{aligned}\right. \tag{5}$$

Die in diesen Formeln vorkommenden quadratischen Mittelwerte der Verzerrungsgrößen sind wegen der Isotropie des Körpers von der Richtung der Koordinatenachsen unabhängig, wir dürfen also diese Größen durch Koordinatentransformation auf beliebige Achsenrichtungen beziehen und dann über alle Richtungen mitteln. Auf diese Weise erhalten wir

$$(6)\quad \begin{cases} \overline{\Delta^2_{13}} = \overline{\Delta^2_{23}} = \dfrac{\delta'^2}{15}(P + 3Q) \\ \overline{\Delta^2_{33}} = \left(\delta^2 + \dfrac{2}{3}\delta\delta' + \dfrac{3\delta'^2}{15}\right)P + \dfrac{4}{15}\delta'^2 Q, \end{cases}$$

wo

$$(7)\quad \begin{cases} P = \overline{(a + b + c)^2} \\ Q = \overline{l^2} + \overline{m^2} + \overline{n^2} - (\overline{bc} + \overline{ca} + \overline{ab}). \end{cases}$$

Es bleibt also nur noch übrig, die Invarianten P und Q auszurechnen. Das machen wir folgendermaßen.

Die elastische Energie der Volumeneinheit ist in der Helmholtzschen Form[1])

$$(8)\quad \begin{cases} \omega = \dfrac{H}{2}(a + b + c)^2 + \dfrac{K}{3}[(b - c)^2 + (c - a)^2 \\ \qquad\qquad + (a - b)^2 + 6(l^2 + m^2 + n^2)]. \end{cases}$$

Hier bedeutet H den Widerstand gegen Volumänderungen ($1/H$ Kompressibilität), K den Widerstand gegen Formänderungen (Torsionsmodul).

In einem Würfel der Kantenlänge L entwickeln wir a, b, c in Fouriersche Reihen

$$(9)\quad \begin{cases} a = \sum\limits_{\varrho}\sum\limits_{\sigma}\sum\limits_{\tau} A_{\varrho\sigma\tau} \cos\dfrac{\pi\varrho}{L}x \cos\dfrac{\pi\sigma}{L}y \cos\dfrac{\pi\tau}{L}z \\ b = \sum\limits_{\varrho}\sum\limits_{\sigma}\sum\limits_{\tau} B_{\varrho\sigma\tau} \cos\dfrac{\pi\varrho}{L}x \cos\dfrac{\pi\sigma}{L}y \cos\dfrac{\pi\tau}{L}z \\ c = \sum\limits_{\varrho}\sum\limits_{\sigma}\sum\limits_{\tau} C_{\varrho\sigma\tau} \cos\dfrac{\pi\varrho}{L}x \cos\dfrac{\pi\sigma}{L}y \cos\dfrac{\pi\tau}{L}z, \end{cases}$$

wo ϱ, σ, τ alle positiven ganzen Zahlen durchlaufen.

Dann muß nach den Saint-Venantschen Kompatibilitätsbedingungen[2]) gelten

$$(10)\quad \begin{cases} l = -\dfrac{1}{2}\sum\limits_{\varrho}\sum\limits_{\sigma}\sum\limits_{\tau}\left(B\dfrac{\tau}{\sigma} + C\dfrac{\sigma}{\tau}\right) \cos\dfrac{\pi\varrho}{L}x \sin\dfrac{\pi\sigma}{L}y \sin\dfrac{\pi\tau}{L}z \\ m = -\dfrac{1}{2}\sum\limits_{\varrho}\sum\limits_{\sigma}\sum\limits_{\tau}\left(C\dfrac{\varrho}{\tau} + A\dfrac{\tau}{\varrho}\right) \sin\dfrac{\pi\varrho}{L}x \cos\dfrac{\pi\sigma}{L}y \sin\dfrac{\pi\tau}{L}z \\ n = -\dfrac{1}{2}\sum\limits_{\varrho}\sum\limits_{\sigma}\sum\limits_{\tau}\left(A\dfrac{\sigma}{\varrho} + B\dfrac{\varrho}{\sigma}\right) \sin\dfrac{\pi\varrho}{L}x \sin\dfrac{\pi\sigma}{L}y \cos\dfrac{\pi\tau}{L}z, \end{cases}$$

---

[1]) H. v. Helmholtz, Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. 2. Leipzig 1902. S. 120.

[2]) Siehe z. B. A. E. H. Love, Lehrbuch der Elastizität. Leipzig und Berlin 1907. S. 59 oder G. Kirchhoff, Vorlesungen über Mechanik, 4. Aufl. Leipzig 1897. S. 398.

und die in dem Würfel der Kante L enthaltene Energie wird nach (8), (9) und (10)

$$(11)\quad \begin{cases} \Omega = \dfrac{L^3}{8} \sum\limits_{\varrho} \sum\limits_{\sigma} \sum\limits_{\tau} \Big[\Big(\dfrac{H}{2} + \dfrac{K}{6}\Big)(A_{\varrho\sigma\tau} + B_{\varrho\sigma\tau} + C_{\varrho\sigma\tau})^2 \\ \qquad + \dfrac{K}{2}(g_1 A_{\varrho\sigma\tau}{}^2 + g_2 B_{\varrho\sigma\tau}{}^2 + g_3 C_{\varrho\sigma\tau}{}^2) \Big] \end{cases}$$

mit folgender Bedeutung der Größen g_1, g_2, g_3.

$$(12)\quad g_1 = \frac{\varrho^2 + \sigma^2 + \tau^2}{\varrho^2}; \quad g_2 = \frac{\varrho^2 + \sigma^2 + \tau^2}{\sigma^2}; \quad g_3 = \frac{\varrho^2 + \sigma^2 + \tau^2}{\tau^2}.$$

Jetzt unterteilen wir den Würfel in n-gleiche Zellen $d\,\tau$, so daß

$$(13)\quad L^3 = n\,d\,\tau$$

und brechen die Fourierschen Entwicklungen nach dem n-ten Gliede ab. Ferner führen wir anstatt der Drei-Indices-Kombination $\varrho\sigma\tau$ einen einzigen Index i ein, der dann von 0 bis n läuft, und erhalten

$$(14)\quad \begin{cases} \Omega = \sum\limits_{i=1}^{n} \Omega_i = \dfrac{n\,d\,\tau}{8} \sum\limits_{i=1}^{n} [c(A_i + B_i + C_i)^2 \\ \qquad\qquad + c'(g_{1i} A_i^2 + g_{2i} B_i^2 + g_{3i} C_i^2)] \end{cases}$$

mit den Abkürzungen

$$(15)\quad c = \frac{H}{2} + \frac{K}{6}; \qquad c' = \frac{K}{2}.$$

Aus (9) und (10) ergibt sich dann, daß die durch (7) definierten, über den Würfel gemittelten Größen P und Q folgende Werte haben

$$(16)\quad \begin{cases} P = \dfrac{1}{8} \sum\limits_{i=1}^{n} \overline{(A_i + B_i + C_i)^2} \\ Q = \dfrac{1}{32} \sum\limits_{i=1}^{n} [(g_{1i} \overline{A_i^2} + g_{2i} \overline{B_i^2} + g_{3i} \overline{C_i^2}) - \overline{(A_i + B_i + C_i)^2}]. \end{cases}$$

Definieren wir schließlich das Zustandsintegral

$$(17)\quad \Phi_i = \iiint e^{-\frac{\Omega_i}{kT}}\, d x_i\, d y_i\, d z_i\,,$$

so ergibt sich

$$
(18)\quad \begin{cases} \overline{(\varDelta_i + B_i + C_i)^2} = -\dfrac{8kT}{n\,d\tau}\,\dfrac{\partial \lg \varPhi_i}{\partial c} \\ g_{1i}\overline{\varDelta_i^2} + g_{2i}\,\overline{B_i^2} + g_{3i}\,\overline{C_i^2} = -\dfrac{8kT}{n\,d\tau}\,\dfrac{\partial \lg \varPhi_i}{\partial c'}. \end{cases}
$$

Um $\varPhi_i$ auszuwerten, denken wir uns in $\varOmega_i$ (Gleichung (14)) die Hauptachsentransformation durchgeführt. Dadurch nimmt $\varPhi_i$ die Form an

$$
(19)\quad \begin{cases} \varPhi_i = \iiint e^{-\frac{n\,d\tau}{8kT}(\lambda_{1i}X_i^2 + \lambda_{2i}Y_i^2 + \lambda_{3i}Z_i^2)}\,dX_i\,dY_i\,dZ_i \\ \quad = \left(\dfrac{8\pi kT}{n\,d\tau}\right)^{3/2} \dfrac{1}{\sqrt{\lambda_{1i}\lambda_{2i}\lambda_{3i}}}. \end{cases}
$$

Da aber bei der Hauptachsentransformation die Determinante $\varDelta_i$ der quadratischen Form $\varOmega_i$ sich nicht ändert, so ist

$$
\varDelta_i = \lambda_{1i}\lambda_{2i}\lambda_{3i},
$$

also nach (19)

$$
(20)\quad \log \varPhi_i = -\frac{1}{2}\log \varDelta_i + \text{const}.
$$

Andererseits berechnet sich nach (14) und (12)

$$
\varDelta_i = c'^2(c + c')\,g_{1i}g_{2i}g_{3i},
$$

d. h.

$$
(21)\quad \log \varDelta_i = 2\log c' + \log(c + c') + \text{const}.
$$

(18) ergibt also

$$
(22)\quad \begin{cases} \overline{(\varDelta_i + B_i + C_i)^2} = \dfrac{4kT}{n\,d\tau(c + c')} \\ g_{1i}\overline{\varDelta_i^2} + g_{2i}\,\overline{B_i^2} + g_{3i}\,\overline{C_i^2} = \dfrac{4kT}{n\,d\tau}\,\dfrac{2c + 3c'}{c'(c + c')}, \end{cases}
$$

und aus (16) folgt

$$
(23)\quad P = \frac{kT}{2\,d\tau(c + c')}; \qquad Q = \frac{kT}{4\,d\tau\,c'}.
$$

Damit erhalten wir aus (6)

$$
(24)\quad \begin{cases} \overline{\varDelta_{13}^2} = \overline{\varDelta_{23}^2} = \dfrac{\delta'^2}{15}\,\dfrac{kT}{d\tau}\left[\dfrac{3}{4c'} + \dfrac{1}{2(c + c')}\right] \\ \overline{\varDelta_{33}^2} = \dfrac{kT}{15\,d\tau}\left[\dfrac{15\delta^2 + 10\delta\delta' + 3\delta'^2}{2(c + c')} + \dfrac{\delta'^2}{c'}\right] \end{cases}
$$

und aus (3) und (4) mit Einführung der elastischen Konstanten (15)

$$(25)\quad \left\{\begin{aligned} h &= \frac{8\pi^3 k T}{3\lambda_0^4}\cdot\frac{1}{3}\left[\frac{3\delta^2+2\delta\delta'+\delta'^2}{H+\frac{4K}{3}}+\frac{\delta'^2}{K}\right]\\ \Theta &= \frac{\delta'^2\left(\frac{1}{H+\frac{4K}{3}}+\frac{3}{2K}\right)}{\frac{15\delta^2+10\delta\delta'+2\delta'^2}{H+\frac{4K}{3}}+\frac{\delta'^2}{2K}}. \end{aligned}\right.$$

Ferner ist die seitliche Ausstrahlung des Volumelements $d\tau$, wenn natürliches Licht einfällt,

$$(25')\qquad R = \frac{\pi^2 k T J_0\, d\tau}{30\lambda_0^4 r^2}\left[\frac{15\delta^2+10\delta\delta'+6\delta'^2}{H+\frac{4K}{3}}+\frac{18\delta'^2}{2K}\right].$$

Für Glas ergibt diese Formel nach den numerischen Daten Pockels[1]) $R = \frac{\pi^2 k T J_0\, d\tau}{2\lambda_0^4 r^2}1{,}15\cdot 10^{-12}$, während für Wasser ein ungefähr 40mal größerer Wert gilt. Deshalb ist zu vermuten, daß Raman[2]) bei seinen Beobachtungen kein reines Glas benutzt hat. Auch die von Raman zitierte Beobachtung Lord Rayleighs an Glas spricht, wie dieser selbst vermutet, für Einschlüsse, die das Licht zerstreut haben.

§ 3. Grenzübergang zur Flüssigkeit.

Für Flüssigkeiten wird $\lim K = 0$; $\lim \delta' = 0$; dagegen kann $\lim \frac{\delta'^2}{2K} = \frac{1}{\alpha}$ endlich bleiben. So erhält man

$$(26)\quad \left\{\begin{aligned} h &= \frac{8\pi^3 k T}{3\lambda_0^4}\left(\frac{\delta^2}{H}+\frac{2}{3\alpha}\right);\\ \Theta &= \frac{\frac{3}{\alpha}}{\frac{15\delta^2}{H}+\frac{1}{\alpha}}. \end{aligned}\right.$$

Diese Formeln sind genau die von uns früher[3]) abgeleiteten, wenn wir unsere Konstante α gleich der früher eingeführten a setzen, denn nach (1) wird für $\lim \delta' = 0$

---

[1]) F. Pockels, a. a. O. S. 391.

[2]) C. V. Raman, Molecular diffraction of light, Calcutta 1922, S. 87. Er fand bei Glas einen 4mal so großen Wert als bei Wasser.

[3]) R. Gans, Zeitschr. f. Phys. 17. 1923. S. 368, Gleichungen (56) und (57).

$$\delta^2 = \left(\varrho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}\right)^2$$

und $\frac{1}{H} = \beta$ ist die Kompressibilität, so daß δ^2/H das ist, was wir früher mit $1/b$ bezeichnet hatten.

Es mag sein, daß unsere Annahmen über den Grund der Anisotropie zu speziell sind, und daß außer den Verzerrungen noch andere Erscheinungen zu dem Phänomen beitragen können, denn Orientierungen der Molekeln ohne Verschiebung ihrer Zentren, d. h. ohne Verzerrungen, würden auch zu Anisotropie Anlaß geben[1], aber die Formeln (26) würden dadurch nicht geändert werden, denn diese haben wir früher ohne spezielle Voraussetzungen über die Ursachen der Anisotropie abgeleitet. Nur die Bedeutung der Konstante α würde nicht mehr $\lim \frac{2K}{\delta'^2}$ sein.

Das Interessante ist aber, daß wir unter denselben Voraussetzungen, wie Einstein und Lorentz sie gemacht haben, nämlich Schwankungen in der Lage der Massenteilchen eines elastischen Kontinuums, zu anderen Resultaten kommen, wenn wir vom festen Körper ausgehen und in den Schlußformeln zum Grenzwert der Flüssigkeit bzw. des Gases übergehen, als wenn wir in den Gleichungen (1) und (8) direkt δ' und K gleich Null setzen. Unser strengeres Verfahren führt zu Ergebnissen, die in voller Übereinstimmung mit den Beobachtungen sind, während man das von den Einstein-Lorentzschen Formeln nicht sagen kann.

---

[1] Hierauf machte mich Hr. Einstein in einer Unterhaltung gelegentlich seines Besuches in La Plata aufmerksam.

(Eingegangen 6. Juni 1925.)

8. *Die Erfüllbarkeit der Relativitätsforderung in der klassischen Mechanik;*

von E. Schrödinger.

Gegen die klassische Punktmechanik mit Zentralkräften, deren Grundlagen in klarster Form von L. **Boltzmann**[1]) herausgearbeitet wurden, ist bekanntlich schon von E. **Mach**[2]) der Einwand erhoben worden, daß sie der vom erkenntnistheoretischen Standpunkt sich aufdrängenden Relativitätsforderung nicht genüge: ihre Gesetze gelten nicht für *beliebig* bewegte Koordinatensysteme, sondern nur für eine Gruppe von gleichförmig translatorisch gegeneinander bewegten sogenannten Inertialsystemen. Empirisch zeigte sich, daß dies die gegen den Fixsternhimmel durchschnittlich ruhenden oder gleichförmig translatorisch bewegten Achsenkreuze sind, aber die Grundlagen der klassischen Mechanik lassen den Grund hiefür in keiner Weise erkennen.

Auch die allgemeine Relativitätstheorie konnte in ihrer ursprünglichen Form[3]) der **Mach**schen Forderung noch *nicht* genügen, wie bald erkannt wurde. Nachdem die säkulare Drehung des Merkurperihels aus ihr in staunenswerter Übereinstimmung mit der Erfahrung deduziert war, mußte jeder naive Mensch sich fragen: gegen *was* führt nun nach der *Theorie* die Bahnellipse diese Drehung aus, welche nach der *Erfahrung* gegen das mittlere Fixsternsystem stattfindet? Man erhielt zur Antwort: die Theorie fordert diese Drehung gegenüber einem Koordinatensystem, in dem die Gravitationspotentiale im Unendlichen gewissen Randbedingungen genügen. Der Zusammenhang dieser Randbedingungen mit der Anwesenheit der Fixsternmassen war in keiner Weise deutlich, denn diese letzteren waren in die Rechnung überhaupt nicht eingegangen.

---

[1]) L. **Boltzmann**, Vorlesungen über die Prinzipe der Mechanik, Leipzig, J. A. Barth, 1897.

[2]) E. **Mach**, Die Mechanik in ihrer Entwicklung, Leipzig, F. A. Brockhaus, 3. Aufl. 1897. Vgl. bes. Kap. II. 6.

[3]) A. **Einstein**, Ann. d. Phys. **49**. S. 769. 1916.

Die Überwindung der Schwierigkeit ist heute angedeutet durch die kosmologischen Theorien, welche eine räumlich geschlossene Welt fordern und dadurch Randbedingungen überhaupt vermeiden. Wegen der begrifflichen Schwierigkeiten, welche diese kosmologischen Theorien immerhin noch darbieten[1]), und nicht zuletzt wegen der mathematischen Schwierigkeiten ihres Verständnisses, ist damit die Lösung einer wichtigen erkenntnistheoretischen Frage, die jedem naturwissenschaftlich Gebildeten sofort einleuchtet, auf ein Gebiet hinübergerückt, auf dem wenige ihr folgen können und auf dem es wirklich nicht leicht ist, sich den klaren Blick für Wahrheit und Dichtung zu bewahren. Ich zweifle nicht daran, daß, wenn die Lösung im Sinne jener Theorien endgültig erreicht sein wird, sie nicht nur in hohem Maße befriedigen, sondern auch in einer Form sich darstellen lassen wird, die einem weiteren Kreis wirkliche Einsicht in dieselbe gewährt. Bei dem heutigen Stand ist es aber vielleicht nicht zwecklos, sich zu fragen, ob nicht durch eine einfache Modifikation der klassischen Mechanik der Machschen Relativitätsforderung genügt und das Bestimmtsein der Inertialsysteme durch den Fixsternhimmel auf einfache Weise verständlich gemacht werden kann.[2])

Der Ansatz für die *potentielle* Energie in der Punktmechanik und im besonderen derjenige für das Newtonsche Potential genügt nun dem Machschen Postulat ohne weiteres, da er nur von der Entfernung der beiden Massenpunkte, nicht von ihrer absoluten Lage im Raum abhängt. Er kann deshalb, da er sich bewährt hat, auch vom Standpunkt jenes Postulates aus beibehalten werden, sei es auch nur als erste

---

1) H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 5. Aufl. § 39. — Berlin, J. Springer. 1923. Vgl. auch den Aufsatz „Massenträgheit und Kosmos" von demselben Autor im 12. Jahrg. (1924) der „Naturwissenschaften".

2) Die Lösung dieser Aufgabe liegt eigentlich schon in der von Mach gegebenen Darstellung des Trägheitsgesetzes. Sie hat wohl hauptsächlich deshalb so wenig Anklang gefunden, weil Mach eine *von der Entfernung unabhängige* wechselseitige Trägheitswirkung glaubt annehmen zu müssen (a. a. O., S. 228 ff.).

Näherung für ein in Wirklichkeit vielleicht komplizierteres Gesetz. Anders steht es mit der *kinetischen* Energie. Sie ist nach der klassischen Mechanik bestimmt durch die absolute Bewegung *im Raum*, während doch prinzipiell nur *relative* Bewegungen, Abstände und Abstandsänderungen von Massenpunkten beobachtbar sind. Man muß also nachsehen, ob es nicht möglich ist, die kinetische Energie, ebenso wie bisher die potentielle, nicht den Massenpunkten einzeln zuzuteilen, sondern sie gleichfalls als eine Energie der *Wechselwirkung* je zweier Massenpunkte aufzufassen und nur vom Abstand und der Änderungsgeschwindigkeit des Abstandes der beiden Punkte abhängen zu lassen. Um aus der Fülle von Möglichkeiten einen Ansatz auszuwählen, verwenden wir heuristisch die folgenden Analogieforderungen:

1. Die kinetische Energie als Wechselwirkungsenergie soll von den Massen und vom Abstand der beiden Punkte in derselben Weise abhängen, wie das Newtonsche Potential;

2. sie soll dem Quadrate der Änderungsgeschwindigkeit des Abstandes proportional sein.

Für die gesamte Wechselwirkungsenergie zweier Massenpunkte mit den Maßen μ, μ' in der Entfernung r gibt das den Ansatz

$$W = \gamma \frac{\mu \mu' \dot{r}^2}{r} - \frac{\mu \mu'}{r}. \tag{1}$$

Die Massen sind hier in solchem Maß gemessen, daß die Gravitationskonstante gleich 1 wird. Die vorläufig unbestimmte Konstante γ hat die Dimension einer reziproken Geschwindigkeit. Da sie universell sein soll, wird man erwarten, daß es dabei, von einem Zahlenfaktor abgesehen, um die Lichtgeschwindigkeit sich handelt, oder daß γ sich auf einen Zahlenfaktor reduziert, wenn man als Zeiteinheit die Lichtsekunde wählt. Wir werden nachher veranlaßt sein, diesen Zahlenfaktor gleich 3 zu setzen.

Nun denken wir uns einen Massenpunkt μ in der Nähe des Mittelpunktes einer Hohlkugel vom Radius R, die mit der Massendichte σ gleichförmig belegt ist. Wir beziehen alle Aussagen auf ein Koordinatensystem, in welchem die Hohlkugel ruht. In diesem sei der Massenpunkt bewegt, seine räumlichen Polarkoordinaten seien ϱ, ϑ, φ, die eines Flächenelementes der Kugel R, ϑ', φ'. Die Entfernung r des Punktes von dem Flächenelement ist gegeben durch

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} r^2 &= R^2 + \varrho^2 - 2 R \varrho \cos (R \varrho) \\ &= R^2 + \varrho^2 - 2 R \varrho [\cos \vartheta \cos \vartheta' \\ &\qquad\qquad + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos (\varphi - \varphi')]. \end{aligned}\right.$$

Die gesamte *potentielle* Energie ist in jeder Lage dieselbe und wir lassen sie außer Betracht. Durch Differentiation erhält man

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} r \dot{r} &= \varrho \dot{\varrho} - R \dot{\varrho} [\cos \vartheta \cos \vartheta' + \\ &+ \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos (\varphi - \varphi')] - R \varrho [- \sin \vartheta \cos \vartheta' \dot{\vartheta} + \\ &+ \cos \vartheta \sin \vartheta' \cos (\varphi - \varphi') \dot{\vartheta} - \sin \vartheta \sin \vartheta' \sin (\varphi - \varphi) \dot{\varphi}]. \end{aligned}\right.$$

Da wir das Koordinatensystem beliebig orientieren dürfen, genügt es für $\vartheta = 0$ zu rechnen. Ferner wollen wir nur die Hauptglieder ausrechnen, die bestehen bleiben, wenn $\varrho < R$. Wir dürfen dann die Glieder mit ϱ streichen außer wo sie mit $\dot{\vartheta}$ oder $\dot{\varphi}$ multipliziert sind. Auch wird in dieser Näherung $r = R$. Das gibt

$$(4)\qquad \dot{r} = - \dot{\varrho} \cos \vartheta' - \varrho \dot{\vartheta} \sin \vartheta' \cos (\varphi - \varphi').$$

Mithin nach (1)

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} W &= \frac{\gamma \mu \sigma R^2}{R} \int_0^{2\pi} d \varphi' \int_0^{\pi} \sin \vartheta' \, d \vartheta' [\dot{\varrho}^2 \cos^2 \vartheta' + \\ &+ 2 \varrho \dot{\varrho} \dot{\vartheta} \sin \vartheta' \cos \vartheta' \cos (\varphi - \varphi') + \\ &+ \varrho^2 \dot{\vartheta}^2 \sin^2 \vartheta' \cos^2 (\varphi - \varphi') = \frac{4 \pi \gamma \mu \sigma R}{8} (\dot{\varrho}^2 + \varrho^2 \dot{\vartheta}^2). \end{aligned}\right.$$

Das ist genau der Wert der kinetischen Energie nach der klassischen Mechanik mit der Maßgabe, daß die gewöhnliche Masse m unseres Punktes (in Gramm) gegeben sein muß durch

$$(6)\qquad m = \frac{8 \pi \gamma \sigma R}{3} \mu .$$

Da nun andererseits nach dem Ansatz für die potentielle Energie

$$(7)\qquad m = \frac{\mu}{\sqrt{k}},$$

wo k die gewöhnliche Gravitationskonstante, so muß

$$\frac{1}{\sqrt{k}} = \frac{8\pi\gamma\sigma R}{3}. \tag{8}$$

Oder, wenn wir für σ die gewöhnliche Flächendichte s einführen,

$$s = \frac{\sigma}{\sqrt{k}}, \tag{9}$$

wird

$$\frac{4\pi s R^2}{R} = \frac{3}{2k\gamma}, \tag{10}$$

eine Beziehung, von der noch zu sprechen sein wird. —

Drückt man die Massen in Gramm aus, so wird die gesamte Wechselwirkungsenergie

$$W = \frac{\gamma k m m'}{r}\dot{r}^2 - \frac{k m m'}{r}. \tag{1'}$$

Bewegt sich ein Massenpunkt m (Planet) in der Umgebung einer großen Masse m' (Sonne), so wird außer der kinetischen Energie (5) gegen den „Massenhorizont“ noch seine potentielle *und* seine kinetische Energie (1') gegen m' in Betracht zu ziehen sein. Man erhält als Gesamtenergie des „Einkörperproblems“

$$W = \left(\frac{m}{2} + \frac{\gamma k m m'}{r}\right)\dot{r}^2 + \frac{m}{2} r^2 \dot{\varphi}^2 - \frac{k m m'}{r}. \tag{11}$$

Die Anwesenheit der Sonne hat also außer der Gravitationsanziehung noch *die* Wirkung, daß der Planet „radial“ eine etwas größere träge Masse erhält als „tangential“. Durch Anwendung des Flächensatzes, der keine Änderung erleidet,

$$r^2 \dot{\varphi} = f, \tag{12}$$

und die Substitution

$$r^{-1} = \xi \tag{13}$$

erhält man nach Elimination der Zeit aus (11) und (12) in gewohnter Weise

$$(1 + 2\gamma k m' \xi)\left(\frac{d\xi}{d\varphi}\right)^2 + \xi^2 - \frac{2 k m'}{f^2}\xi - \frac{2W}{m f^2} = 0. \tag{14}$$

Mit

$$\xi = \eta + \frac{k m'}{f^2}, \qquad C = \frac{2W}{m f^2} + \frac{k^2 m'^2}{f^4} \tag{15}$$

kommt

$$(16)\qquad d\varphi = \frac{d\eta\sqrt{1+\frac{2\gamma k^2 m'^2}{f^2}+2\gamma k m'\eta}}{\sqrt{C-\eta^2}},$$

von der üblichen Form abweichend durch den Wurzelfaktor im Zähler. Man überzeugt sich leicht, daß derselbe in der Anwendung auf Planetenbahnen nur eine geringfügige Korrektion bildet, falls γ von der Größenordnung des reziproken Lichtgeschwindigkeitsquatrates. Wir können uns daher mit der Näherung begnügen

$$(17)\qquad \varphi = \left(1+\frac{\gamma k^2 m'^2}{f^2}\right)\arcsin\eta - \gamma k m'\sqrt{C-\eta^2} + \text{const.}$$

Während der zweite Term rechter Hand nur eine außerordentlich geringfügige *periodische* Störung bedeutet, liefert der erste eine säkulare Periheldrehung vom Betrage

$$(18)\qquad \Delta = \frac{2\pi\gamma k^2 m'^2}{f^2}$$

pro Umlauf, im Sinne des Umlaufs (φ durchläuft den Winkel $2\pi+\Delta$, bis η und damit auch r zu demselben Wert und in dieselbe Bewegungsphase zurückkehrt). Nun ist nach bekannten Formeln

$$(19)\qquad k m' = \frac{4\pi^2 a^3}{\tau^2}, \qquad f = \frac{2\pi a b}{\tau},$$

also

$$\frac{k^2 m'^2}{f^2} = \frac{4\pi^2 a^4}{b^2\tau^2} = \frac{4\pi^2 a^2}{\tau^2(1-\varepsilon^2)}$$

(τ, a, b, ε sind die Umlaufszeit, große und kleine Halbachse und die numerische Exzentrizität der Ellipse). Das gibt

$$(20)\qquad \Delta = \frac{8\pi^3\gamma a^2}{\tau^2(1-\varepsilon^2)}.$$

Man erhält Übereinstimmung mit der aus der allgemeinen Relativitätstheorie abgeleiteten Periheldrehung[1], also hinsichtlich des Merkur auch mit der Erfahrung, wenn man setzt

$$(21)\qquad \gamma = \frac{3}{c^2}.$$

Der Ansatz (1) erhält dann die genauere Bestimmung

$$(1'')\qquad W = \frac{3\mu\mu'}{r}\frac{\dot r^2}{} - \frac{\mu\mu'}{r},$$

---

[1] A. Einstein, a. a. O., letzte Seite.

wenn Zeit- und Masseneinheit so gewählt werden, daß Lichtgeschwindigkeit und Gravitationskonstante beide gleich 1 werden. — (10) wird

$$\frac{4\pi s R^2}{R} = \frac{c^2}{2k} = 6{,}7 \cdot 10^{27} \text{ c. g. s.} \tag{10'}$$

Denkt man sich den „Massenhorizont“ aus einzelnen Massenpunkten bestehend und läßt unter ihnen unregelmäßig verteilte Geschwindigkeiten zu, welche jedoch in bezug auf passend gewählte Koordinatensysteme nicht von höherer Größenordnung sind als diejenigen, mit denen im Mittelpunkt experimentiert wird, so ändert sich bei hinreichend großem R an dem Resultat (5) nichts weiter, als daß erstens dieses Resultat bezüglich desjenigen unter den genannten Koordinatensystemen gilt, in bezug auf welches der Schwerpunkt der Horizontmassen *ruht*; zweitens tritt noch ein konstantes Zusatzglied auf, herrührend von den Radialgeschwindigkeiten der Horizontmassen, welches aber ohne Einfluß auf die Bewegung ist.

Ferner ist klar, daß man die flächenhafte Verteilung der Horizontmassen auch durch eine im großen Durchschnitt kugelsymmetrisch um den Beobachtungspunkt angeordnete räumliche Verteilung ersetzen darf, wofern die Verhältnisse nur so liegen, daß die innersten Schalen dieser Raumverteilung, für welche R noch nicht hinreichend groß ist, um die oben gemachten Vernachlässigungen zu rechtfertigen, nur verschwindende Beiträge zur gesamten Trägheitswirkung liefern. Sei d die räumliche Dichte dieser Verteilung in g/cm^3, R ihr äußerer Radius, so tritt dann offenbar an die Stelle von (10')

$$\int_0^R \frac{4\pi \varrho^2 d}{\varrho}\, d\varrho = 2\pi R^2 d = \frac{c^2}{2k} = 6{,}7 \cdot 10^{27} \text{ c. g. s.,} \tag{10''}$$

wo wir die Integration für ein innerhalb R konstantes d ausgeführt haben. — Diese merkwürdige Beziehung sagt aus, daß das (negative) Potential aller Massen auf den Beobachtungsort, berechnet mit der *am Beobachtungsort gültigen* Gravitationskonstante, dem halben Quadrat der Lichtgeschwindigkeit gleich sein soll.

Eine grobe Abschätzung des Integrals in (10'') für die leuchtenden Massen unseres Sternsystems ergibt dafür den Wert 10^{16} c. g. s. Dabei ist angenommen, daß eine Kugel vom Radius $R = 200$ parsec (1 parsec $= 3{,}09 \cdot 10^{18}$ cm) gleichmäßig mit Sternen von der Masse der Sonne erfüllt ist, derart daß 30 solcher Sterne auf eine Kugel von 5 parsec Radius entfallen. Es kann somit nur ein ganz verschwindender Bruchteil der auf der Erde und im Planetensystem beobachteten Trägheitswirkungen von der Wechselwirkung mit den Massen unseres Milchstraßensystems herrühren. Das ist in Hinblick auf die Zulässigkeit der hier entwickelten Vorstellungen ein sehr erfreuliches Resultat. Denn würden die Verhältnisse größenordnungsmäßig nur ein klein wenig anders liegen, so wäre es nur sehr gezwungen möglich, sich das Fehlen jeglicher *Anisotropie* der irdischen und planetarischen Trägheit zu erklären. Eine Massenverteilung, wie die an den leuchtenden Sternen festgestellte, müßte zur Folge haben, daß die Körper einer Beschleunigung *in* der galaktischen Ebene einen größeren Trägheitswiderstand entgegensetzen als senkrecht dazu. Ähnliche Folgen müßte der Umstand haben, daß wir uns doch wahrscheinlich nicht genau in der Mitte dieser Massenverteilung befinden. Das oben festgestellte Größenordnungsverhältnis scheint mir die von der unsymmetrischen Lagerung der Massen unseres Milchstraßensystems herrührende Trägheitsanisotropie *eben noch* unter die Grenze der astronomischen Beobachtbarkeit herabzudrücken, wie man durch Vergleich mit der gerade noch gut nachweisbaren Anisotropie der Merkurmasse grob abschätzen kann.

Dagegen scheint nun allerdings aufs neue die Frage aufzutauchen, warum dann unsere Inertialsysteme gerade gegen *unser* Sternsystem drehungsfrei sind (oder dieses gegen sie), wenn sie doch nicht hauptsächlich in ihm, sondern in noch viel weiter entfernten Sternmassen „verankert“ sind. Die Ursache, oder besser gesagt der Sachverhalt, ist von unserem ganz naiv elementaren Standpunkt aus offenbar der, daß empirisch überhaupt nur verhältnismäßig geringfügige relative Sterngeschwindigkeiten auftreten, nämlich nur solche, die merklich kleiner sind als die Lichtgeschwindigkeit. Unser Ansatz (1'') läßt für diesen Sachverhalt durchaus keinen Grund erkennen.

Dieser bietet sich aber ganz ungezwungen dar, wenn wir zu der bisher allein verwendeten Kenntnis der Mechanik unseres Sonnensystems noch als rein empirische Grundlage hinzunehmen die Beobachtungen über die bedeutende Zunahme der Trägheit bei Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit (Ablenkungsversuche mit Elektronen). Diese Versuche zeigen, daß der Ansatz (1″) nur als Näherung für kleine Geschwindigkeiten aufzufassen ist und für große, d. h. mit der Einheit vergleichbare $\dot r$ einer Korrektur bedarf. Sehen wir die „relativistische" Energieformel als Ausdruck der Beobachtungen an

$$\text{(22)} \qquad \text{Kin. En.} = m c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right),$$

so ist es leicht, eine Modifikation von (1″) anzugeben, welche für beliebige Geschwindigkeiten gerade auf (22) führt. Man setze

$$(1''') \qquad W = \frac{\mu \mu'}{r} \left(\frac{2}{(1-\dot r^2)^{3/2}} - 3 \right);$$

setzen wir hier $\dot r$ nach (4) ein und führen die mit (5) analoge Rechnung durch (unter Fortlassung des zweiten Klammergliedes in (1‴), das nur konstantes liefert):

$$W = \frac{2 \mu \sigma R^2}{R} \int\limits_0^{2\pi} d\varphi' \int\limits_0^{\pi} \frac{\sin \vartheta' \, d\vartheta'}{(1 - [\dot\varrho \cos \vartheta' + \varrho \dot\vartheta \sin \vartheta' \cos(\varphi' - \varphi)]^2)^{3/2}} .$$

Setzen wir hier zunächst

$$x = \cos \vartheta', \qquad y = \sin \vartheta' \cos(\varphi' - \varphi),$$

so durchlaufen x und y *zweimal* die Fläche des Einheitskreises, wenn ϑ', φ' ihren ganzen Bereich abstreichen. Man findet

$$W = 4 \mu \sigma R \iint\limits^{x^2+y^2 \leqq 1} \frac{dx\, dy}{(1 - [\dot\varrho x + \varrho \dot\vartheta y]^2)^{3/2} \sqrt{1 - x^2 - y^2}} .$$

Nun führen wir für x und y „ebene Polarkoordinaten" r, ψ ein und erkennen, daß man vorteilhaft statt r sogleich

$$\sqrt{1 - r^2} = z$$

als Variable wählt. Das ergibt

$$W = 4\mu\sigma R\int_0^{2\pi} d\psi \int_0^1 \frac{dz}{(1 - a^2 + a^2 z^2)^{3/2}} = 4\mu\sigma R\int_0^{2\pi}\frac{d\psi}{1-a^2}$$

$$= 4\mu\sigma R\int_0^{2\pi}\frac{d\psi'}{1 - v^2\cos^2\psi'}$$

mit den Abkürzungen

$$a = \dot{\varrho}\cos\psi + \varrho\,\dot{\vartheta}\sin\psi,$$

$$v = \sqrt{\dot{\varrho}^2 + \varrho^2\dot{\vartheta}^2}\,.$$

Am einfachsten durch Reihenentwicklung des letzten Integrals (oder durch direkte Ausrechnung oder durch Integration im Komplexen) erkennt man nun, daß schließlich

$$W = \frac{8\pi\mu\sigma R}{\sqrt{1 - v^2}} = \frac{8\pi\mu\sigma R}{\sqrt{1 - \dot{\varrho}^2 - \varrho^2\dot{\vartheta}^2}}\,, \tag{23}$$

welches nach (6) und (21) mit dem variablen Teil von (22) übereinstimmt, da wir ja bei der jetzigen Rechnung von vornherein die Lichtgeschwindigkeit als Einheit genommen haben.

Beiläufig sei erwähnt, daß zu dem Ansatz (1‴) die Lagrangefunktion

$$L = \frac{\mu\mu'}{r}\left(\frac{2}{\sqrt{1-\dot{r}^2}} - 4\sqrt{1-\dot{r}^2} + 3\right) \tag{24}$$

gehört, welche der Gleichung

$$\dot{r}\frac{dL}{d\dot{r}} - L = W = \frac{\mu\mu'}{r}\left(\frac{2}{(1-\dot{r}^2)^{3/2}} - 3\right) \tag{25}$$

genügt. Integriert man L nach (24), ähnlich wie früher W für die Wechselwirkung unseres Massenpunktes mit der Hohlkugel, so erhält man, von einer Konstante abgesehen, die wohlbekannte relativistische Lagrangefunktion eines Massenpunktes

$$L = -mc^2\sqrt{1-\beta^2}\,, \tag{26}$$

wo β wieder das Verhältnis der Geschwindigkeit des Massenpunktes zur Lichtgeschwindigkeit bezeichnet.

Der schwerwiegendste Einwand, welcher sich gegen die in dieser Note aufgezeigten Vorstellungsmöglichkeiten erheben läßt, ist der, daß dieselben in einer heutzutage unerhörten

Weise auf das Prinzip der instantanen actio in distans zurückzugreifen scheinen. Selbstverständlich wird heute niemand, auch der Autor nicht, dazu zu bewegen sein, die Ansätze (1), (1') usw. wirklich in diesem Sinne aufzufassen. Aber ganz ebenso wie wir überzeugt sein dürfen, daß ein viele Lichtjahre entfernter Stern auf ein irdisches Sekundenpendel bei jeder Schwingung einen minimen und scheinbar instantanen Einfluß durch sein Gravitationsfeld ausübt, auch dann, wenn die Gravitation sich in Wahrheit nur mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet, ganz ebenso dürfen wir, glaube ich, mit den von $\mathfrak{t}$ abhängigen Gliedern unserer Ansätze rechnen, ohne uns gegen den Grundsatz der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit aller Wirkungen zu versündigen, so lange die Verhältnisse nur *so* liegen, daß es im Durchschnitt nicht darauf ankommt, ob wir mit dem augenblicklichen oder mit dem um die Latenszeit zurückliegenden Bewegungszustand des entfernten Weltkörpers rechnen.

In anderen Fällen würde man allerdings zunächst gewissen Schwierigkeiten begegnen, wenn man mit der Berücksichtigung der Latenszeit Ernst machen wollte. Es erweist sich dann als prinzipiell unmöglich, $\mathfrak{t}$ anzugeben. Man könnte es rein empirisch durch den beobachteten Dopplereffekt definieren, aber dieser ist für zwei Beobachter auf zwei verschiedenen Massenpunkten, die einander Lichtzeichen geben, nicht derselbe „im gleichen Augenblick“. Die vorerst in eins zusammengezogene kinetische Energie der Wechselwirkung zerfällt damit notwendig wieder in zwei Terme. Im übrigen könnte die Ursache für die Verschiedenheit des Dopplereffekts, wenn die beiden Weltkörper etwa gleiche Masse haben, nur in der Existenz aller übrigen Weltkörper erblickt werden, welche demnach ein Inertialsystem für das Licht ebensogut wie für die Punktbewegung definieren müssen.

Ich halte es für wahrscheinlich, daß man durch Weiterverfolgung dieser Gedanken schließlich nach mancherlei Abänderungen bei der allgemeinen Relativitätstheorie landen würde. Denn diese stellt einen Rahmen dar, den wohl keine künftige Theorie völlig sprengen wird, der aber heute bei weitem noch nicht ganz mit konkreten und lebendigen Vorstellungen ausgefüllt ist. Die hier verwendete Vorstellung, daß die Änderung des relativen, nicht des absoluten Bewegungszustandes der Körper einen Arbeitsaufwand erfordere, halte ich zum mindesten für eine erlaubte und nützliche Zwischenstufe, welche einen einfachen erfahrungsmäßigen Sachverhalt mittels Begriffsbildungen, die jedermann geläufig sind, in einfacher und doch nicht prinzipiell falscher Weise zu verstehen gestattet.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 16. Juni 1925.)

9. *Druckfehlerberichtigung zu meiner Arbeit: „Elektrizitätsleitung, Ladungszahl, Beweglichkeit und thermische Ionisation in Flammengasen“; von Erich Marx.*

(Ann. d. Phys. 76. S. 737. 1925.)

Auf S. 742 muß es heißen: Δ_N ist die Summe der Dauer des neutralen und wanderungsfähigen Zustandes.

Auf S. 744 muß es heißen: $^1/_{47000}$ statt $^1/_{4000}$.

Auf S. 757 muß es heißen: Summe von Neutralisations- und Wanderungsdauer.

Auf S. 771 in Formel (47) III ist log zu streichen.

Auf S. 771 in (47) V_y statt K_y.

Auf S. 783 unter 6. Neutralisierungs- + Ladungsdauer.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Cu
60% Ag,
40% Cu
Ag

Fig. 5

0
30
70
100
% Ni

Fig. 7

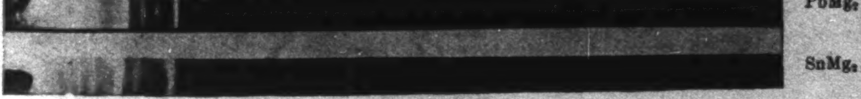

PbMg$_2$
SnMg$_2$

Fig. 10

A. Sacklowski.

1925. № 12.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 77.

---

1. *Einige neue Versuche über die durch tetraedrische Molekülmodelle erzeugte Rotationspolarisation der elektromagnetischen Wellen;*

von Karl F. Lindman.

1. Einleitung.

1. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich eine Drehung der Polarisationsebene der elektromagnetischen Wellen nachgewiesen und im einzelnen untersucht, welche durch Molekülmodelle erzeugt wurde, die aus vier an den Ecken eines irregulären Tetraeders angeordneten isotropen Resonatoren (Metallkugeln) zusammengesetzt waren. Nur ein einziges, verhältnismäßig großes Modell oder in gewissen Fällen ein System von zwei solchen waren dabei in jedem besonderen Falle Gegenstand der Untersuchung. Bei den Versuchen wurden Wellen benutzt, deren halbe Länge zwischen 6 und 18 cm variierte, während die halbe Eigenwellenlänge der kugelförmigen Resonatoren 12,7 cm betrug, wenn die Kugeln, wie es gewöhnlich der Fall war, gleich groß waren (bei gewissen Modellen kamen auch Kugeln von verschiedener Größe und also auch verschiedener Eigenwellenlänge vor). In der Abhandlung wurden neue Versuche in Aussicht gestellt, bei welchen die Versuchskörper aus isotropen dreidimensionalen Systemen von zahlreichen kleinen tetraedrischen Molekülmodellen bestehen würden, die im ganzen einer optisch aktiven Flüssigkeit oder einem aktiven Gase entsprechen würden, wodurch es unter anderem möglich sein würde, Wellen zu benutzen, deren Länge wesentlich größer wäre als die Eigenwellenlänge der Resonatoren und die Dimensionen der einzelnen Molekülmodelle. Beim Gebrauch eines einzigen oder einiger wenigen Modelle waren die Drehungen im letztgenannten Falle, d. h. wenn die Wellen verhältnismäßig lang waren, allzu klein,

---

1) Karl F. Lindman, Acta Acad. Aboensis, Math. et phys. 8. Nr. 4. 1923. — Ann. d. Phys. 74. S. 541—573. 1924.

um mit genügender Sicherheit festgestellt werden zu können. Versuche mit isotropen Systemen derartiger Modelle bieten außerdem eine Kontrolle über die Richtigkeit mehrerer in der genannten Abhandlung gezogenen Schlußfolgerungen dar und bilden, wie schon angedeutet wurde — falls sie positiv ausfallen — ein neues elektromagnetisches Analogon zu der Rotationspolarisation des Lichtes bei aktiven isotropen Substanzen.[1])

In dem vorliegenden Aufsatze wird über Versuche berichtet, die mit isotropen Systemen einer großen Anzahl in Paraffinkugeln eingebetteter und im Raume regellos verschieden gerichteter tetraedrischer Molekülmodelle ausgeführt worden sind, welche Versuche in der Tat zu positiven Ergebnissen geführt haben, die auch quantitativ mit dem übereinstimmen, was man in solchem Falle auf Grund der früheren Untersuchung des Verfassers erwarten konnte.

2. Selbstverständlich können weder die früheren, noch die hier beschriebenen Versuche als ein Beweis dafür dienen, daß die Oseensche, im Anschluß an bekannte stereochemische Hypothesen von der molekularen Struktur der aktiven Kohlenstoffverbindungen aufgestellte elektrodynamische Theorie der optischen Aktivität der Wirklichkeit entsprechen würde. Sie bestätigen jedoch die Möglichkeit der Theorie, welche Bestätigung, wie auch Prof. Oseen selber mitgeteilt hat, wünschenswert erschien wegen der sehr komplizierten Ausdrücke, zu denen die Theorie führt, und deren Richtigkeit, insofern sie ein resultierendes optisches Drehungsvermögen bei den betreffenden Molekülmodellen zeigen, angezweifelt worden ist. Durch meine früheren Versuche mit isolierten Systemen von *spiralförmigen Resonatoren* ist nachgewiesen worden, daß *wenn* in den Molekülen optisch aktiver Substanzen spiralförmige Leitungsbahnen für die Elektronen vorkommen, eine Drehung der Polarisationsebene des Lichtes von der in der Natur vorkommenden und durch die Drudesche Theorie beschriebenen Art daraus folgen muß. Vom Standpunkte der Bohr-Sommerfeldschen Atomtheorie ist es wohl gegenwärtig a priori nicht

---

[1] Durch Versuche mit isotropen Systemen spiralförmiger Resonatoren habe ich früher (Öfvers. af Finska Vet. Soc. Förh. 57. A. Nr. 3. 1914. — Ann. d. Phys. 63. S. 621. 1920) ein anderes elektromagnetisches Analogon zu der optischen Aktivität nachgewiesen.

ganz undenkbar, daß der asymmetrische Bau der aktiven Moleküle solche spiralförmigen Elektronenbahnen bei diesen Molekülen veranlassen könnte, daß die Aktivität hierdurch erklärt werden könnte. Wie es sich hiermit in Wirklichkeit verhält, ist natürlich noch unmöglich zu entscheiden.

Als ein allgemeines, zusammenfassendes Ergebnis meiner Versuche über die Rotationspolarisation der elektromagnetischen Wellen dürfte hervorgehoben werden können, daß durch sie die Möglichkeit experimentell nachgewiesen worden ist, die Rotationspolarisation des Lichtes bei aktiven isotropen Substanzen zu erklären sowohl durch ein Vorkommen spiralförmiger Elektronenbahnen in den Molekülen dieser Substanzen, wie auch durch eine elektromagnetische Wechselwirkung zwischen den Atomen oder Atomgruppen, die, wie man sich vorstellt, an den Ecken der betreffenden tetraedrisch gebauten Moleküle sitzen, wobei noch hinzugefügt werden kann, daß durch gewisse meiner Versuche bestätigt worden ist, daß in einem aktiven festen Körper eine spiralförmige Anordnung der Atome als Ursache der Drehung der Polarisationsebene angenommen werden kann.

2. Versuche.

1. Fig. 1 stellt dasjenige tetraedrische Molekülmodell dar, mit dem die ersten und meisten Versuche meiner früheren Arbeit ausgeführt wurden. Die vier (hohlen) Kupferkugeln *A*, *B*, *C* und *D* waren asymmetrisch so angeordnet, daß ihre Mittelpunkte mit je einem Eckpunkt eines Würfels zusammenfielen. Die aus dünnen Holzleisten bestehenden Verbindungsstücke zwischen *A* und *B*, *B* und *C*, *C* und *D* waren alle 4 cm lang und demnach recht klein im Verhältnis zu der Eigenwellenlänge der Kugeln (2 × 12,7 cm). Weil der Radius der Kugeln = 3,5 cm war, waren die Abstände zwischen den Mittelpunkten der genannten Kugeln = 11 cm. Bei den hier zu beschreibenden Versuchen wurden Systeme von Molekülmodellen von ganz derselben Form, aber von wesentlich geringerer Größe wie die soeben genannten benutzt. Beim Aufbau derselben bediente ich mich der etwa 500 massiven Messingkugeln von 0,9 cm Radius, aus welchen diejenigen dichten Raumgitter zusammengesetzt waren, mit deren Hilfe ich eine

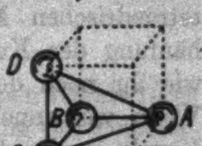


Fig. 1.

Doppelbrechung elektromagnetischer Wellen früher nachgewiesen hatte.[1]) Die Abstände zwischen den benachbarten Kugeln *A* und *B*, *B* und *C*, *C* und *D* (Fig. 1) waren jetzt = 1 cm und also die entsprechenden Mittelpunktsabstände = 2,8 cm, welcher letztere Abstand fast in demselben Verhältnis zu dem entsprechenden Abstande (11 cm) bei dem früher erwähnten großen Modelle steht, wie der Radius der kleinen Kugeln zu dem der größeren Kugeln. Die zu jedem Molekülmodelle gehörigen Kugeln wurden ohne Benutzung irgendwelcher Verbindungsleisten in einer Paraffinkugel von etwa 7 cm Durchmesser eingebettet, wobei mit Benutzung besonderer Hilfsmittel sorgfältig zugesehen wurde, daß die Dimensionen und die Form des Modelles die soeben angegebenen waren. Es wurden in allem 120 derartige Paraffinkugeln mit je einem tetraedrischen Molekülmodell hergestellt. Für die halbe Wellenlänge der freien Eigenschwingungen (Grundschwingungen) der Kugeln in Luft hat man nach der bekannten J. J. Thomsonschen Formel den Wert $4\pi \cdot 0{,}9/\sqrt{3} = 3{,}3$ cm. Durch das Hinzukommen der dicken Paraffinhülle wurde ihre Eigenperiode in demselben Verhältnis wie die Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums vergrößert. Den Eigenschwingungen der in Paraffin (dessen Dielektrizitätskonstante = 2,3 ist) eingebetteten Kugeln entsprach also eine halbe Eigenwellenlänge in Luft $^1/_2\,\lambda_0 = \sqrt{2{,}3} \times 3{,}3 = 5{,}0$ cm. Bei dem früher erwähnten größeren tetraedrischen Molekülmodelle war jedoch infolge der Anhäufung der Kugeln die Eigenwellenlänge 1,039 mal so groß wie ihr nach der Thomsonschen Formel berechneter Wert. Wenn wir annehmen, daß auch die Anhäufung der kleinen Kugeln in den tetraedrischen Modellen denselben Einfluß auf die Eigenwellenlänge hatte, so erhalten wir den verbesserten Wert $^1/_2\,\lambda_0 = 1{,}039 \times 5{,}0 = 5{,}2$ cm.

Zur Erzeugung und Untersuchung der Wellen wurden dieselben Apparate benutzt wie in meiner auf S. 337 zitierten

---

1) Karl F. Lindman, Herstellung doppelt brechender Körper aus kugelförmigen leitenden Bestandteilen (Acta Acad. Aboensis, Math. et phys. 3. Nr. 5. 1924). In derselben Arbeit wurden außerdem und anfänglich lichtere Kugelgitter benutzt, bei denen die Abstände der benachbarten und in diesem Falle wesentlich größeren Metallkugeln von derselben Größenordnung wie die halbe Länge der einfallenden Wellen waren.

Arbeit. Die Versuchsanordnung wird in Fig. 2 schematisch angegeben. Die von dem stabförmigen, mit zylindrisch-parabolischem Spiegel versehenen Erreger ausgesandten Wellen gingen durch das 34 cm lange und 26,5 cm weite Metallrohr *U* hindurch, dessen eines Ende in eine kreisförmige, dicht umschließende Öffnung eines großen Metallspiegels eingeführt war, und passierten dabei den entweder innerhalb des Rohres oder (wie in Fig. 2) unmittelbar hinter ihm angebrachten Versuchskörper *M*, wonach sie von dem mit zylindrisch-parabolischem Strahlensammler versehenen Meßresonator *R* aufgefangen wurden. Die Stellung des um eine zur Strahlenrichtung *O R* parallele Achse drehbaren Empfängers konnte bestimmt werden durch Ablesung der Stellung eines Zeigers auf einer Gradscheibe, die so orientiert war, daß bei Parallelstellung von *O* und *R* der Zeiger auf den Gradstrich 90° zeigte. Der in unveränderter Lage angebrachte Resonator *J* diente als Standardindikator für die Intensitätsmessungen. Bezüglich der Messungsmethode mag im übrigen auf meine früheren Arbeiten auf diesem Gebiete hingewiesen werden.

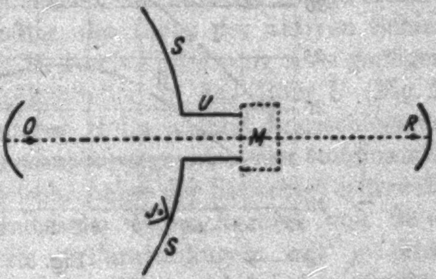


Fig. 2.

2. Bei den ersten Versuchen bediente ich mich einer zylindrischen Holzschachtel mit dünnen Wänden (aus Fournier), welche allein keine merkbare Drehung der Polarisationsebene hervorrief. Die Schachtel, deren innerer Durchmesser 36,5 cm und deren Höhe 25 cm waren, wurde, wie in Fig. 2 angedeutet ist, unmittelbar hinter dem Metallrohre *U* auf einem Holzgestell angebracht. Wenn die Schachtel leer war und die halbe Länge ($^1/_2\,\lambda$) der Wellen 8,8 cm betrug (der Erreger *O* und der Meßresonator waren bei allen Versuchen isochron), erhielt ich bei Drehung des Empfängers die Intensitätskurve I in Fig. 3, wo δ den an der Gradscheibe abgelesenen Winkel und *J* die Intensität der Wellen bezeichnen. Mit Bezug auf die durch den Punkt $\delta = 90^0$ gehende Ordinate hat diese Kurve eine ganz symmetrische Form, welche zeigt, daß irgendeine

Unsymmetrie in der Aufstellung der Apparate nicht vorkam. Eine Drehung der leeren Holzschachtel um ihre geometrische Achse bewirkte auch keine merkbare Veränderung der Form der Intensitätskurve. Die Schachtel wurde dann mit 80 Paraffinkugeln gefüllt, von welchen jede ein tetraedrisches Molekülmodell enthielt. Als die halbe Länge der einfallenden Wellen, wie vorher, 8,8 cm war, erhielt ich jetzt beim Drehen des Empfängers die Intensitätskurve II in Fig. 3. Die in der Figur (eigentlich der Originalfigur) ausgezogenen, zur δ-Achse parallelen Sehnen dieser Kurve geben für die Abszisse ihres Scheitelpunktes die Werte ${}^1/_2\,(70^0 + 102^0) = 86{,}0^0$ und ${}^1/_2\,(50^0 + 123^0) = 86{,}5^0$, die eine Drehung des elektrischen Vektors der Wellen nach links um $4{,}0^0$ bzw. $3{,}5^0$ oder im Mittel $3{,}8^0$ zeigen.

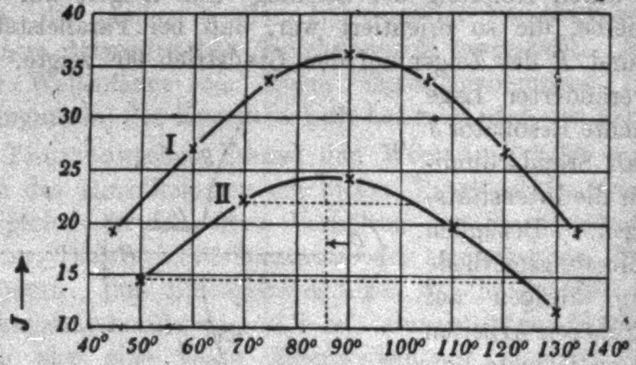


Fig. 3.

Nachdem die Schachtel mit dem Versuchskörper 90° in der Uhrzeigerrichtung (für ein entgegen der Fortpflanzungsrichtung der Wellen blickendes Auge) um ihre geometrische Achse gedreht worden war, erhielt ich eine mit der vorigen fast zusammenfallende Intensitätskurve, die eine Drehung der Schwingungs- bzw. der Polarisationsebene um ${}^1/_2\,(3{,}5^0 + 3{,}5^0) = 3{,}5^0$, auch in der Richtung nach links, zeigte. Nachdem ich die Schachtel von der zuletzt genanten Stellung wieder um 90° in der Uhrzeigerrichtung gedreht hatte, erzeugte der Versuchskörper eine Drehung der Polarisationsebene nach links um ${}^1/_2\,(4{,}0^0 + 3{,}0^0) = 3{,}5^0$. Schließlich wurde die Schachtel noch 180° um eine vertikale Achse gedreht, so daß die Wellen durch den Versuchskörper jetzt in entgegengesetzter Richtung gegen vorher hindurchgingen. Es wurde dann eine Drehung der Polarisationsebene nach links um $^1/_2\,(4{,}0^\circ + 3{,}5^\circ) = 3{,}8^\circ$ beobachtet (auch die in den beiden letzten Fällen erhaltenen Intensitätskurven weichen so wenig von der Kurve II in Fig. 3 ab, daß es nicht möglich gewesen ist, sie in Fig. 3 deutlich aufzuziehen).

Das in der Schachtel eingeschlossene System von tetraedrischen Molekülmodellen hatte also in allen diesen Stellungen innerhalb der Fehlergrenzen gleich große Drehungen der Polarisationsebene in der Richtung nach links (für ein entgegen der Fortpflanzungsrichtung der Wellen blickendes Auge) hervorgerufen, welches zeigt, daß das Modellsystem mit Bezug auf seine Einwirkung auf die angewandten Wellen als isotrop betrachtet werden konnte.[1] Der Mittelwert der beobachteten Drehungen ist $^1/_4\,(3{,}8^\circ + 3{,}5^\circ + 3{,}5^\circ + 3{,}8^\circ) = \mathbf{3{,}7^\circ}$.

3. Um mit genügender Genauigkeit die kleinen Drehungen messen zu können, die mit Wellen von größerer Länge erhalten werden konnten, war es nötig, die Dicke der aktiven Schicht wesentlich zu vergrößern, z. B. durch Einführung einer genügend großen Anzahl von Molekülmodellen in das Rohr U (Fig. 2).

Die in der bisher benutzten Holzschachtel eingeschlossenen 80 Paraffinkugeln bildeten annäherungsweise vier aufeinanderfolgende, gegen die geometrische Achse der Schachtel senkrechte Schichten. In eine zylindrische Pappschachtel von 26 cm Durchmesser wurden jetzt 40 Paraffinkugeln mit je einem tetraedrischen Molekülmodell eingeführt und dabei so geordnet, daß auch diese Kugeln annäherungsweise vier gegen die Achse der Schachtel senkrechte Schichten bildeten. Diese mit einer Pappscheibe zugeschlossene Schachtel wurde in das Metallrohr U eingeführt, wobei dieses die Schachtel dicht umschloß. Man konnte dann erwarten, daß dieses System von Molekülmodellen eine wenigstens annähernd gleich große Drehung der

---

[1] Damit das aus spiralförmigen Resonatoren zusammengesetzte Raumgitter, welches ich in einer früheren Arbeit untersucht hatte (vgl. oben S. 338, Fußnote 1), sich als ein isotroper Körper verhalten würde, mußte es (bzw. der wirksame Teil desselben) aus einer wesentlich größeren Anzahl von Elementen als das jetzt untersuchte Modellsystem bestehen. Es war dies wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die Einwirkung der spiralförmigen Molekülmodelle auf die einfallenden Wellen von ihrer Orientierung in bedeutend höherem Grade abhing, als der Fall war mit den aus Metallkugeln zusammengesetzten tetraedrischen Modellen.

Polarisationsebene der 2 × 8,8 cm langen Wellen erzeugen würde wie das vorher untersuchte System (es bestanden beide aus gleich vielen gegen die Strahlrichtung senkrechten Schichten von Molekülmodellen). Dies wurde auch durch die Versuche bestätigt.

Die erste Intensitätskurve, welche erhalten wurde, nachdem der betreffende Versuchskörper in das Metallrohr eingeführt worden war, ist die Kurve I in Fig. 4. Sie ergibt eine Drehung nach links um ${}^1/_2\,(3{,}5^0 + 4{,}5^0) = 4{,}0^0$. Nachdem die Schachtel mit dem Versuchskörper 90° um die geometrische Achse (die Mittellinie des Rohres *U*) gedreht worden war, erhielt ich die Kurve II in derselben Figur. Sie zeigt eine Drehung nach links um ${}^1/_2\,(4{,}0^0 + 4{,}5^0) = 4{}^1/_4{}^0$, welcher Wert innerhalb der Fehlergrenzen mit dem im vorigen Falle erhaltenen Werte übereinstimmt. Der Mittelwert, 4,1°, dieser beiden Drehungen stimmt auch innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Mittelwerte (3,7°) der mit dem früher benutzten Versuchskörper erhaltenen Drehungen überein.

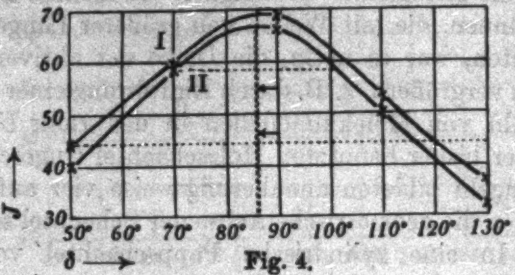
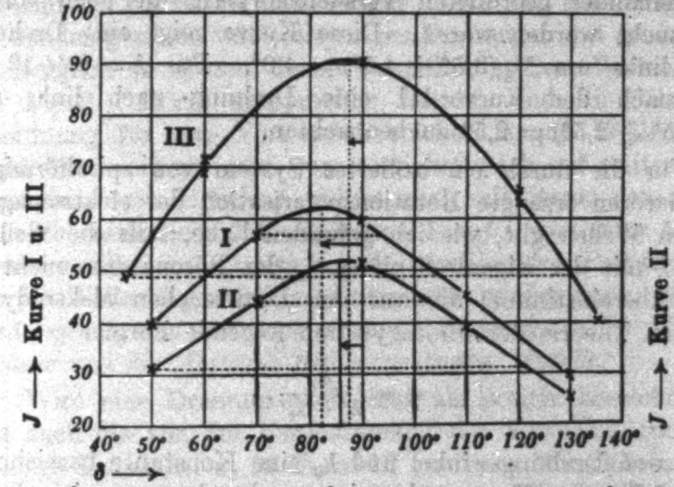


Fig. 4.

Bei den in meiner früheren Arbeit beschriebenen Versuchen mit einem einzigen, großen Molekülmodell mußte sich dieses unbedingt außerhalb des Metallrohres *U* (entweder vor oder hinter ihm) befinden, weil es sonst, d. h. wenn es sich in dem Rohre befand, eine asymmetrische Stellung zu den Rohrwänden einnahm, was einen störenden Einfluß auf den Polarisationszustand der hindurchgehenden Wellen hatte. (Eine Drehung des Modelles um 90° um die geometrische Achse konnte in dem letztgenannten Falle sogar eine Umkehrung der Richtung der Rotationspolarisation zur Folge haben.) Daß sich eine derartige Einwirkung des Metallrohres *U* jetzt nicht geltend machte, erklärt sich dadurch, daß das Rohr *U* stets eine symmetrische Stellung im Verhältnis zu dem aus zahlreichen kleinen Molekülmodellen bestehenden System hatte, das als Ganzes keine Asymmetrie zeigte.1)

4. Die zylindrische Holzschachtel mit dem in ihr eingeschlossenen Versuchskörper wurde jetzt vor der gegen den Meßresonator *R* gekehrten Öffnung des Rohres *U* unmittelbar hinter dem im Rohre *U* befindlichen zweiten Versuchskörper angebracht. Die Wellen hatten also jetzt durch die beiden hintereinander geordneten, gleich dicken Versuchskörper hindurch zu gehen. Für $^1/_2\,\lambda = 8{,}8$ cm wurde jetzt die Intensitätskurve I in Fig. 5 erhalten. Eine Untersuchung dieser Kurve ergibt, daß die Polarisationsebene um $^1/_2\,(8{,}0^\circ + 7{,}3^\circ) = 7{,}7^\circ$ nach links gedreht worden war, welche Drehung fast genau gleich der Summe derjenigen Drehungen ($3{,}7^\circ$ und $4{,}1^\circ$) ist, welche die beiden nacheinander geordneten Versuchskörper allein für sich erzeugt hatten. *Für einen aus einer großen Anzahl asymmetrisch-tetraedrischer Molekülmodelle aufgebauten aktiven*



Kurve I: $\frac{\lambda}{2} = 8{,}8$ cm; Kurve II: $\frac{\lambda}{2} = 11{,}0$ cm; Kurve III: $\frac{\lambda}{2} = 13{,}0$ cm.

Fig. 5.

---

1) Auf ähnliche Weise war auch die von einer großen Anzahl spiralförmiger Resonatoren erzeugte Rotationspolarisation, die ich in früheren Abhandlungen beschrieben habe, unabhängig davon, ob das Resonatorensystem von einem Metallrohr umgeben war oder nicht.

Körper gilt also in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Biotschen Gesetze der optischen Aktivität, daß die von einem Körper dieser Art erzeugte Drehung der Polarisationsebene hindurchgehender elektromagnetischer Wellen zu der Dicke der zur Strahlenrichtung senkrechten aktiven Schicht direkt proportional ist.

5. Bei den bisher beschriebenen Versuchen war die Länge der Wellen stets = 2 × 8,8 cm. Kurve II in Fig. 5 wurde erhalten mit Wellen von der Länge $\lambda = 2 \times 11$ cm und denselben hintereinander geordneten Versuchskörpern, die eben vorher untersucht worden waren. Diese Kurve zeigt eine Drehung nach links um $\frac{1}{2}(3{,}5^0 + 4{,}5^0) = 4{,}0^0$. Für $\lambda = 2 \times 13$ cm war nach der Kurve III eine Drehung nach links um $\frac{1}{2}(2{,}5^0 + 2{,}5^0) = 2{,}5^0$ zu beobachten.

Für die durch ein isoliertes System von spiralförmigen Resonatoren erzeugte Rotationspolarisation der elektromagnetischen Wellen gilt, wie ich gefunden habe, falls die Wellenlänge λ mit der Eigenwellenlänge λ_0 der Resonatoren nicht zu nahe übereinstimmt, die aus der Drudeschen elektrodynamischen Theorie der Photogyration folgende Formel

$$\varphi = \frac{k_0}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \tag{1}$$

wo φ den Drehungswinkel und k_0 eine Konstante bezeichnen. Falls λ_0^2 gegen λ^2 vernachlässigt werden kann, so ist also φ dem Quadrate der Wellenlänge umgekehrt proportional (das bekannte optische Gesetz von Biot[1]). Es ist von Interesse, zu untersuchen, ob diese Formel, deren Herleitung sich auf keine spezielle Vorstellung von dem Bau der aktiven Moleküle gründet, auch auf diejenigen Drehungen der Polarisationsebene der elektromagnetischen Wellen angewandt werden kann, wovon hier die Rede gewesen ist. Zum Ausgangspunkt für die Berechnungen wählen wir den für die mittelste Wellenlänge $\lambda = 2 \times 11$ cm gefundenen Wert $\varphi = 4{,}0^0$. Mit Benutzung des Wertes $\lambda_0 = 2 \times 5{,}2$ cm können wir dann diejenigen Drehungen (φ) leicht berechnen, denen die beiden anderen bei den Versuchen benutzten Wellenlängen entsprechen. Die auf diese Weise berechneten und die experimentell gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Halbe Wellenlänge $^1/_2\lambda$	**Drehungswinkel** φ	
	Beobachteter Wert	**Berechneter Wert**
8,8 cm	7,7°	7,5°
11,0 cm	4,0°	—
13,0 cm	2,5°	2,6°

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten ist also sehr gut. Da es mit Schwierigkeiten verbunden gewesen wäre, diejenigen Drehungen mit genügender Genauigkeit zu messen, denen wesentlich größere Wellenlängen als $\lambda = 2 \times 13$ cm entsprochen hätten, und die Versuchsanordnung für das Verwenden solcher langen Wellen auch nicht besonders geeignet war, verzichtete ich auf weitere Versuche in dieser Richtung, welche auch mit Bezug darauf entbehrlich erschienen, daß *die Formel* 1 *auf Grund ihrer hier gefundenen Übereinstimmung mit den vorliegenden Beobachtungen als für Wellenlängen gültig angenommen werden kann, die groß sind gegen* λ_0 *und also auch gegen die Dimensionen der Molekülmodelle und die Abstände der benachbarten Modelle.*

Wird eine Drehung nach links als positiv bezeichnet, so hat auch die von der Beschaffenheit des Versuchskörpers abhängige Konstante k_0 in Formel I positives Vorzeichen. Daß die Drehung (unter Annahme des Wertes 0°) ihr Vorzeichen umkehrt, wenn bei fortwährender Verkleinerung der Wellenlänge λ diese den Wert λ_0 passiert, geht aus denjenigen Versuchen hervor, die ich mit einzelnen tetraedrischen Molekülmodellen früher ausgeführt habe. Ich hielt es jetzt nicht für nötig, auf derartige Versuche einzugehen, weil die vorliegende Arbeit, wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, zum Zweck hatte, das Drehungsvermögen eines aus tetraedrischen Molekülmodellen bestehenden dreidimensionalen Systems für Wellenlängen zu untersuchen, die wesentlich größer als die Eigenwellenlänge und die Dimensionen der Modelle waren.

Es muß noch bemerkt werden, daß bei den Versuchen mit verschieden langen Wellen die durch die Versuchskörper hindurchgegangenen Wellen stets planpolarisiert waren, indem das mit dem Meßresonator *R* verbundene Galvanometer keinen merkbaren Ausschlag gab, wenn der Empfänger von der der maximalen Intensität entsprechenden Stellung um 90° gedreht worden war.

6. Einige Versuche, die als Kontrolle über die oben beschriebenen dienen sollten, mögen hier noch in Kürze erwähnt werden. Eine etwa 50 cm hohe und 26 cm weite zylindrische Pappschachtel wurde mit 85 Paraffinkugeln mit je einem tetraedrischen Molekülmodell gefüllt, ohne daß diese Kugeln dabei auf irgendeine Weise in Schichten geordnet wurden. Der so erhaltene Versuchskörper wurde in das Metallrohr U (Fig. 2) so weit wie möglich eingeführt (weil dieses Rohr nur 34 cm lang war, ragte ein etwa 16 cm langes Stück der Pappschachtel aus dem Rohre heraus nach der Seite des Empfängers). Weil angenommen werden konnte, daß bei diesem Versuchskörper im Mittel etwa 8 (oder etwas mehr) Kugeln in der Strahlenrichtung aufeinander folgten (in Wirklichkeit waren die Kugeln weder jetzt noch vorher in derartige Reihen geordnet), konnte man erwarten, daß bei Versuchen mit diesem Körper die Polarisationsebene der Wellen sich ungefähr ebensoviel oder vielleicht ein wenig mehr drehen würde als bei den entsprechenden Versuchen mit den beiden früher benutzten, hintereinander geordneten Versuchskörpern. Dies war in der Tat der Fall, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, wo die für verschiedene Werte von λ beobachteten und aus Formel 1 berechneten Werte von φ zusammengestellt sind.

Halbe Wellenlänge $^1/_2\,\lambda$	Drehungswinkel φ	
	Beobachteter Wert	Berechneter Wert
8,8 cm	8,0°	7,5°
11,0 cm	4,0°	—
13,0 cm	2,7°	2,6°

7. Es bleibt noch übrig, die erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen zu vergleichen, die bei den Versuchen mit einem einzigen großen, tetraedrischen Molekülmodell von der in Fig. 1 angegebenen Form erhalten worden waren.

Für $\lambda > \lambda_0$ fand in beiden Fällen die Drehung in der Richtung nach links statt. *Mit Bezug auf den Drehungs-*

sinn stehen also die neuen Versuche im Einklang mit den früheren.

Weil für $\lambda = 2 \times 8{,}8$ cm ein System von acht aufeinanderfolgenden Schichten kleiner aktiver Molekülmodelle eine Drehung von fast 8° ergab und, wie oben nachgewiesen wurde, die Drehung zu der Anzahl der Schichten proportional war, betrug die von einer einzigen Schicht erzeugte Drehung im Mittel 1°. Denken wir uns das einfallende Strahlenbündel durch ein so enges Rohr begrenzt, daß, wie es bei den früheren Versuchen der Fall war, nur *ein* Molekülmodell von dem Strahlenbündel getroffen werden sollte, so wäre folglich für $\lambda = 2 \times 8{,}8$ cm die Drehung der Polarisationsebene im Mittel (für verschieden orientierte Modelle) auch von der Größenordnung 1°. Bei den Versuchen mit dem großen Molekülmodell, für welches $\lambda_0 = 2 \times 13{,}2$ cm war, wurde mit Wellen von der Länge $\lambda = 18$ cm eine Drehung der Polarisationsebene von 3,2° erhalten, falls das Modell so orientiert war, daß die Drehung ihren maximalen Wert erreichte. Bei anderen Stellungen des Modells variierte die Drehung zwischen 0° und dem soeben erwähnten Werte und war also im Mittel etwa 1,6°. Das Verhältnis $\lambda : \lambda_0$ war in dem betrachteten Falle $= 18 : 13{,}2 = 1{,}36$. Für $\lambda = 2 \times 8{,}8$ cm und $\lambda_0 = 2 \times 5{,}2$ cm (= dem für die kleinen Modelle geltenden Werte von λ_0) ist $\lambda : \lambda_0 = 1{,}70$ und also nicht unwesentlich größer als im vorigen Falle. Für die Wellenlänge, deren Verhältnis zu $\lambda_0 = 2 \times 5{,}2$ cm gleich dem erstgenannten Verhältnis ist, erhalten wir den Wert $\lambda = 2 \times 7{,}1$ cm. Mit Benutzung der Werte $\lambda_0 = 2 \times 5{,}2$ cm und $\varphi = 1°$ für $\lambda = 2 \times 8{,}8$ cm bekommen wir aus Formel 1 $\varphi = 2{,}2°$ für $\lambda = 2 \times 7{,}1$ cm. Dieser Drehungswinkel $\varphi = 2{,}2°$ ist nun in der Tat von derselben Größenordnung wie der mit dem großen Modell in dem entsprechenden Falle erhaltene Wert $\varphi = 1{,}6°$. Der Unterschied kann (außer durch Versuchsfehler) schon dadurch erklärt werden, daß, wie ich in einem anderen Zusammenhange früher gezeigt habe, die Formel 1 zu große Werte von φ gibt, wenn die Wellenlänge, für welche die Drehung berechnet wird, von λ_0 nicht genügend abweicht. Es ist außerdem denkbar, daß das Drehungsvermögen eines einzelnen aktiven Molekülmodells sich nicht ganz ebensogut geltend machen kann, wenn sich das Modell allein im Wege eines, wenn auch eng begrenzten Strahlenbündels befindet, als wenn es ein Element eines aus zahlreichen derartigen Modellen bestehenden Systems ist, in welchem Falle kein Teil des in den Empfänger gelangenden Strahlenbündels von der Einwirkung des aktiven Systems unberührt bleibt. Wir finden also, daß *die Ergebnisse der mit den isotropen aktiven Modellsystemen ausgeführten Versuche auch quantitativ mit dem übereinstimmen, was man auf Grund meiner früheren Versuche mit einzelnen Molekülmodellen hat erwarten können.*

Åbo (Finland), Physikalisches Institut der Akademie, im Mai 1925.

(Eingegangen 22. Juni 1925.)

Druckfehlerberichtigung. In meinem in Ann. d. Phys. **69.** S. 270—284. 1922, veröffentlichten Aufsatze über die Rotationspolarisation der elektromagnetischen Wellen habe ich nachträglich folgende Druckfehler bemerkt:

S. 272, Formel (2a): der Faktor k im Nenner soll außerhalb der Klammer stehen.

S. 273, Formel (4): im Zähler soll λ_1^2 statt λ^2 stehen und im Nenner muß es $+ (\varphi_1/\varphi_2 - 1)\,\lambda_0^2$ statt $- (\varphi_1/\varphi_2 - 1)\,\lambda_0^2$ sein.

In meiner Abhandlung in Ann. d. Phys. **74.** S. 541—573. 1924 steht S. 549, Zeile 6 von unten: Verbindungsfläche statt Verbindungsstücke.

2. *Über das Bogenspektrum des Nickels;*
von K. Bechert und L. A. Sommer.

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) wurden einige wesentliche Züge des Ni-Bogenspektrums dargelegt; die vorliegende Arbeit soll detailliertere Ausführungen zur Termstruktur des Nickels bringen.

Als Hilfsmittel zur Ordnung des Ni-Spektrums wurden im ultravioletten und sichtbaren Gebiet die Wellenlängenmessungen von **Hamm**[2]) und im roten Teil die von **Kiess** und **Meggers**[3]) benutzt; für Linien, die in keiner der beiden Meßreihen enthalten sind, wurden die älteren Bestimmungen von **Exner** und **Haschek**[4]) und von **Hasselberg**[5]) herangezogen. Für einen großen Teil des Spektrums hat **King**[6]) in zwei Arbeiten das Temperaturverhalten der Linien angegeben. Seine Angaben bestätigen unsere Ansicht über oben und unten im Niveauschema des Ni, da alle Linien, die zu tiefliegenden Termen gehören, sich als temperaturbeständig erweisen, im Gegensatz zu den Kombinationen höherer Niveaus, die erst bei gesteigerter Temperaturanregung erscheinen. Gute Zeemaneffektmessungen standen uns nicht zur Verfügung.

Das Bogenspektrum des Ni hat ungerade Vielfachheiten in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung[7]): Wir weisen ein Triplett- und Singulettsystem nach. Der Grundterm des Spektrums gehört dem Triplettsystem an und hat das

---

1) **K. Bechert** u. **L. A. Sommer**, Bayr. Akad. 7. Febr. 1925.

2) **S. Hamm**, Ztschr. f. wiss. Phot. 13. S. 105. 1914.

3) **C. C. Kiess** u. **W. F. Meggers**, Sc. Pap. Bur. Stand. 14. S. 637.

4) **F. Exner** u. **E. Haschek**, „Bogenspektren der Elemente bei normalem Druck“, Leipzig u. Wien, Deuticke, 1911.

5) **E. Hasselberg**, Kgl. Svenska Vet. Akad. Handl. 28. 1896.

6) **A. S. King**, Contributions from the Mt. Wils. Obs. Nr. 108 u. 181.

7) Vgl. **A. Sommerfeld**, „Atombau u. Spektrallinien“, 4. Aufl., S. 596.

Azimutalquantum 4. Den Energiewert des tiefsten Niveaus f_4^1[1]) schätzen wir auf etwa 65000 cm^{-1}; genau können wir ihn nicht angeben, da bislang Serien im Ni nicht gefunden werden konnten.

Einen Überblick über die Energiestufen des Ni-Spektrums gibt Tab. 1. Dem tiefsten Niveau geben wir willkürlich den Wert 0 cm^{-1} und zählen von hier aus die Termgrößen; die größten Zahlen der Tabelle bedeuten also kleinste Terme.

Diejenigen Terme, die nur auf einer Stelle genau angegeben sind, mußten aus Liniengruppen im Ultravioletten berechnet werden, wo die Genauigkeit der Wellenlängenmessungen stark abnimmt. Zu manchen der Energiestufen ließen sich azimutale Quanten nicht eindeutig zuordnen; solche haben wir mit den Buchstaben *a'*, *b'*, . . . und *u*, *v* . . . bezeichnet, wobei die kleinen lateinischen Lettern gleichzeitig zeigen sollen, daß wir diese Terme als zum Triplettsystem gehörig betrachten müssen; der untere Index ist wieder die innere Quantenzahl.

Aus der Tabelle geht als erstes wichtiges Resultat hervor, daß alle bisher analysierten Terme verkehrt[2]) sind. Weiter sieht man, daß Ni nicht einen isolierten tiefsten Term, sondern zwei nahe benachbarte aufweist, nämlich f^1 und d^1, beide dem Triplettsystem angehörend.

Als magnetisches Moment μ im Grundzustand erhält man für Ni den Wert 5 Bohrscher Magnetonen. Man kann demnach bei Ni nicht, wie bei Co[3]), in zwei Schritten vom Betrag $\mu = \pm 1$ vom magnetischen Moment des neutralen Atoms zu dem magnetochemischen Wert für Ni^{++} gelangen, weil der letztere etwas über $\mu = 2$ liegt.

Daß mit dem Ergebnis des Gerlachschen Ni-Atomstrahlversuches bei unserer Termordnung keine quantitative Übereinstimmung besteht, ist bereits in der ersten Mitteilung

---

[1]) Die Bezeichnung folgt der üblichen Schreibweise: Die niedrigste Multiplizität (Singulettsystem) ist durch große lateinische, die nächsthöhere (Triplettsystem) durch kleine lateinische Lettern kenntlich gemacht; durch obere Indizes unterscheiden wir die Terme gleicher Multiplizität und gleichen Azimutalquantums voneinander, der untere Index endlich bedeutet die innere Quantenzahl in Sommerfelds Normierung.

[2]) Ein einziger, nur teilweise verkehrter Term f^{1*}, wurde aufgefunden (vgl. unten).

[3]) Vgl. K. Bechert u. M. A. Catalán, Ztschr. f. Phys. 32. S. 336. 1925.

Tabelle 1.

Term-symbol	Term-wert in cm^{-1}	Aufspaltungen				Kombinierende Terme[1]
f_4^1	0					$\bar{P}^1, D^1, D^2, \bar{F}^1, \bar{F}^2, \bar{p}^1, d^1, d^2, \bar{f}^1, \bar{f}^{1a}, \bar{f}^2, \bar{f}^3$
d_3^1	204,82	1332,15	675,00			$\bar{P}^1, D^1, D^2, \bar{F}^1, \bar{F}^2, \bar{p}^1, d^1, d^2, \bar{f}^1, \bar{f}^{1a}, \bar{f}^2, \bar{f}^3$
d_2^1	879,82					
f_3^1	1332,15		833,29			
d_1^1	1713,11	884,40				
f_2^1	2216,55					
$\bar{D}_2^1$	3409,95					$\bar{P}^1, D^1, D^2, \bar{F}^1, \bar{F}^2, \bar{p}^1, d^1, d^2, \bar{f}^1, \bar{f}^{1a}, \bar{f}^2, \bar{f}^3$
$\bar{D}_2^2$	13521,29					$\bar{P}^1, D^1, D^2, \bar{F}^1, \bar{F}^2, \bar{p}^1, d^1, d^2, \bar{f}^1, \bar{f}^{1a}, \bar{f}^2$
$\bar{S}_0^1$	14728,92					$\bar{P}^1, \bar{p}^1, d^1, d^2$
p_2^1	15609,81	124,22				$\bar{P}^1, D^1, D^2, \bar{F}^1, \bar{p}^1, d^1, d^2, \bar{f}^1, \bar{f}^{1a}, \bar{f}^2$
p_1^1	15734,03					
p_0^1	16017,30	283,27				
$\bar{p}_2^1$	28569,30					$\bar{S}^1, \bar{D}^1, \bar{D}^2, \bar{D}^3, F^1, p^1, d^1, d^2, f^1$
$\bar{f}_4^1$	29084,47					$\bar{D}^1, \bar{D}^2, \bar{D}^3, p^1, d^1, d^2, f^1$
$\bar{f}_3^{1a}$	29320,75	931,45				
$\bar{f}_4^{1a}$	29480,96			−160,26		$\bar{D}^1, \bar{D}^2, \bar{D}^3, F^1, p^1, d^1, d^2, f^1$
$\bar{p}_1^1$	29500,75		748,30			
d_3^1	29668,89					$\bar{S}^1, \bar{D}^1, \bar{D}^2, \bar{D}^3, F^1, p^1, d^1, d^2, f^1$
$\bar{f}_3^1$	29832,77	691,55		1298,65	219,58	
d_2^1	29888,47					
$\bar{f}_2^1$	30163,16		330,39			
$\bar{p}_0^1$	30192,30					
$\bar{f}_2^{1a}$	30619,40				1024,40	
d_1^1	30912,87					
$\bar{F}_3^1$	31031,02					$\bar{D}^1, \bar{D}^2, \bar{D}^3, F^1, p^1, d^1, d^2, f^1$
D_2^1	31441,64					$\bar{D}^1, \bar{D}^2, \bar{D}^3, F^1, p^1, d^1, d^2, f^1$

---

[1] Um die Tabelle nicht unnötig zu komplizieren, sind die Kombinationen mit a' ..., u ... ausgelassen worden.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Termsymbol	Termwert in cm^{-1}	Aufspaltungen	Kombinierende Terme
$\bar{f}_4^3$	32973,33		$D^1, D^2, D^3, F^1, p^1, d^1, d^3, f^1$
$\bar{P}_1^1$	32982,30	138,97	$S^1, D^1, D^2, D^3, p^1, d^1, f^1$
$\bar{f}_3^3$	33112,30		
d_3^3	33500,80	498,58	$\bar{S}^1, D^1, D^2, D^3, F^1, p^1, d^1, f^1$
$\bar{f}_2^3$	33610,88	662,44	
d_2^3	34163,24	245,30	
d_1^3	34408,54		
$\bar{F}_3^3$	35639,09		D^1, D^2, F^1, d^1, f^1
D_3^3	36600,78		$D^1, D^3, F^1, p^1, d^1, f^1$
a_2'	40361,2		
b_2'	40484,1		
c_4'	42585,0		
$\bar{d}_3^3$	42605,84		$D^1, F^1, p^2, d^1, \bar{f}^1, f^{1a}, \bar{f}^3$
e_4'	42621,0		
k_2'	42653,6	184,11	
l_2'	42767,8		
$\bar{d}_2^3$	42789,95		
m_2'	42954,1		
n_5'	43089,5		
$\bar{f}_4^3$	43258,7	1322,18	D^1, d^1, f^1
o_3'	43655,0		
u'	43933,3		
$\bar{d}_1^3$	44112,13		
q_2'	44206,5	1306,4	
$\bar{D}_2^3$	44262,52		$P^1, D^1, F^1, p^1, d^1, d^3, \bar{f}^1, f^{1a}, \bar{f}^3$
r'	44315,0		
t_2'	44474,8		
$\bar{f}_3^3$	44565,1		
v'	45281,1	853,8	
$\bar{f}_2^3$	45418,9		
w	49158,97		
x	49174,83		
y_2	49813,82		
z	50677,58		
F_2^1	50882,04		$D^1, D^2, F^1, F^2, p^1, d^1, d^2, \bar{f}^1, \bar{f}^2$
u_2	50834,30		
v_2	52197,41		

hervorgehoben worden. Dagegen bestätigen die Absorptionsmessungen von v. Angerer und Joos[1]) eindeutig, daß f^1 und d^1 die tiefsten Niveaus des Ni-Spektrums sind; alle Absorptionslinien gehen von f^1 und d^1 aus, wie aus dem Verzeichnis der eingeordneten Ni-Linien sich ergibt (vgl. Tab. 2).

Wir erläutern im folgenden den Bau des Spektrums an Hand typischer Multiplettbeispiele aus dem Singulett- und Triplettsystem.

In den folgenden Schematen geben wir die aufs Vakuum reduzierten Wellenzahlen ν_{vac} der Linien; Wellenlänge, Temperaturklasse und Intensitäten finden sich in der Tabelle der eingeordneten Linien; an der Seite bzw. über dem Schema stehen die Termsymbole mit den inneren Quanten, dazwischen die Aufspaltungen.

I. Triplettsystem.

Wir beginnen mit einer Kombination des Grundterms f^1:

			f^1				
	j		2		3		4
		$\Delta\nu$		884,32		1332,12	
d^1	1		28696,30				
		1024,29					
	2		27672,01		28556,33		
		219,62					
	3		27452,39		28336,72		29668,84

λ 3369,576 ν_{vac} 29668,84 ist Absorptionslinie.

Intervallregel: f^1 theoretisch (nach Landé[2]) 4:3, beobachtet 4:2,7, für d^1 kann von Intervallbeziehung keine Rede sein.

Diesem Multiplett stellen wir die Kombination desselben d^1-Terms mit dem Term d^1 gegenüber, der wie aus der Termtabelle hervorgeht, in f^1 vollständig hineingeschoben ist; in den beiden Multipletts kommt dies dadurch zum Ausdruck, daß die ν_{vac}-Werte der d^1-Kombination in entsprechenden Reihen der Multiplettschemata zwischen denen der f^1-Kombination liegen. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich natürlich

---

1) E. v. Angerer u. G. Joos, Ann. d. Phys. 74. S. 743. 1924. Die Verff. überließen uns in entgegenkommender Weise ihre Meßresultate noch vor deren Publikation, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

2) A. Landé, Ztschr. f. Phys. 15. S. 189. 1923.

in allen d^1- und f^1-Multipletts, so daß infolgedessen im ganzen Ni-Spektrum die Linien je zweier solcher Gruppen übereinandergreifen.

j		d^1				
		1		2		3
	$\Delta\nu$		833,28		675,02	
d^1 1		29199,72		30033,01		
	1024,37					
d^1 2		28175,36		29008,63		29683,63
	219,54					
d^1 3				28789,07		29464,11

Intervallregel für d^1: theoretisch 3 : 2, beobachtet 2,6 : 3.

Im folgenden Multiplett kombiniert f^1 mit einem zweiten, höher gelegenen d-Term (d^2).

j		f^1				
		2		3		4
	$\Delta\nu$		884,34		1332,22	
d^2 1		32192,02				
	245,28					
d^2 2		31946,74		32831,02		
	662,52					
d^2 3		31284,22		32168,62		33500,84

Die Kombination ist nicht besonders intensiv; wir vergleichen damit $d^1 d^2$:

j		d^1				
		1		2		3
	$\Delta\nu$		833,25		674,96	
d^2 1		32695,35		33528,69		
	245,29					
d^2 2		32450,15		33283,41		33958,39
	662,44					
d^2 3				33621,00		33295,93

Das Multiplett ist in allen Linien stärker als die vorhergehende Gruppe $f^1 d^2$, die denselben d^2-Term enthält; wir sehen darin eine feste Stütze für unsere Deutung von d^1 und f^1, da sich die beiden Kombinationen $d^1 d^2$ und $f^1 d^2$ somit deutlich voneinander unterscheiden, trotzdem sie ins selbe Spektralgebiet fallen (bei $d^1 d^1$ und $f^1 d^1$ ist der Unterschied nicht so ausgeprägt, aber auch erkennbar).

Intervallregel für d^3: theoretisch 3 : 2, beobachtet 3 : 1,1.

Laporte1) hat im Fe-Spektrum einen „teilweise verkehrten“ Term angegeben; auch Ni besitzt einen solchen anomalen Term, der f^{1a} heißen möge, da er in unmittelbarer Nähe von f^1 liegt2) (vgl. Termtabelle). Als Beispiel einer f^{1a} Kombination schreiben wir $d^1 f^{1a}$ an.

			d^1				
	j		1		2		3
		Δν		833,27		674,95	
f^{1a}	2		28906,33		29739,60		30414,55
		1298,66					
	3				28440,93		29115,90
		−160,25					
	4						29276,15

Dieselbe negative Differenz − 160,2 cm^{-1} kehrt natürlich in allen f^{1a}-Kombinationen wieder. In der folgenden Gruppe kombiniert f^1 mit einem $\bar{p}$-Term ($\bar{p}^1$).3)

			f^1				
	j		2		3		4
		Δν		884,37		1332,3	
$\bar{p}^1$	0						
		691,50					
	1		27284,16				
		931,41					
	2		26352,75		27237,12		

---

1) O. Laporte, Ztschr. f. Phys. 23. S. 135. 1924.

2) Die Aufspaltungen von f^1 und f^{1a} greifen teilweise übereinander (vgl. Tab. 1); dies ist, soweit uns bekannt ist, der erste Fall, daß sich zwei Terme desselben Azimutalquantums und derselben Multiplizität überdecken. Eine andere Deutung als die im Text angegebene dürfte unmöglich sein, da die inneren Quanten völlig sicher sind und neue Niveaus in der Nähe von f^{1a} kaum auffindbar sein dürften, letzteres deshalb, weil Linien entsprechenden Temperaturverhaltens fehlen.

3) Das Multiplett bedeutet also einen Sprung des Azimutalquantums um zwei Einheiten. Dergleichen Kombinationen zwischen „gestrichenen“ und „ungestrichenen“ Termen sind im Ni ziemlich häufig, wie aus der Termtabelle, Spalte 4, ersichtlich ist.

Alle drei Linien von $f^1\bar{p}^1$ sind relativ schwach; $d^1\bar{p}^1$ hingegen ist das intensivste Multiplett, das analysiert wurde (vgl. auch die obige Bemerkung zu $f^1 d^2$ und $d^1 d^2$).

			d^1				
	j		1		2		3
		$\Delta\nu$		833,24		674,89	
$\bar{p}^1$	0		28479,16				
		691,50					
	1		27787,66		28620,82		
		931,42					
	2		26856,16		27689,48		28364,37

λ 3524,543 ν_{vac} 28364,37 ist die stärkste Linie des ganzen Spektrums; sie ist Absorptionslinie und gleichzeitig „raie ultime“[1]); auch λ 3492,965 ν_{vac} 28620,82 wird absorbiert.

Intervallregel für $\bar{p}^1$: theoretisch 2 : 1, beobachtet 2 : 1,5.

Denselben $\bar{p}^1$-Term finden wir in einer ultraroten Kombination $p^1\bar{p}^1$ wieder:

			p^1				
	j		0		1		2
		$\Delta\nu$		283,27		124,09	
$\bar{p}^1$	0				14458,18		
		691,55					
	1		13483,36		13766,63		13890,72
		931,37					
	2				12835,17		12959,48

p^1 gehört zu den tiefliegenden Termen, die Linien sind dementsprechend temperaturbeständig und heben sich dadurch von den in der Nähe liegenden Multipletts höherer Terme deutlich ab. Charakteristisch ist das Ausfallen des Überganges 0 ⟶ 0 in j.

II. Singulettsystem.

Wir wenden uns nunmehr den Einfachlinien zu.

In nächster Nähe von f^1 und und d^1 liegt ein einzelnes, sehr oft kombinierendes Niveau, das wir als Singulett-D^1-Term deuten. Die Kombinationen von D^1 mit den höherliegenden Singuletttermen sind Linien von großer Stärke.

---

[1]) A. de Gramont, C. R. 171. S. 1106. 1920.

		$\bar{D}^1$
	j	2
$\bar{P}^1$	1	29572,24
D^1	2	28031,70
$\bar{F}^1$	3	27621,10
D^2	2	33190,83
$\bar{F}^2$	3	32229,16

λ 3380,577 ν_{vac} 29572,24 und λ 3619,391 ν_{vac} 27621,10 sind „raies ultimes“.[1])

Aus den Kombinationen $\bar{D}^1 D^1$ und $\bar{D}^1 D^2$ müssen wir schließen, daß auch in Einfachliniensystemen „gestrichene“ neben „ungestrichenen“ Termen existieren können.

Auf $\bar{D}^1$ folgt in weitem Abstand (10111 cm^{-1}) als nächste Energiestufe des Ni-Atoms ein zweiter Singulett-D^2-Term, dessen Kombinationen man in Tab. 2 nachlesen möge; wir führen sie hier nicht an, da sie nichts wesentlich Neues zeigen.

P^1 kehrt wieder in einer Kombination $\bar{S}^1 P^1$, $\bar{S}^1$ ist der einzige Term vom Azimutalquantum 1, den das Ni-Spektrum aufweist.

		$\bar{S}^1$
	j	0
P^1	1	18253,41

λ 5476,911 ν_{vac} 18253,41 entspricht also den Hauptserienlinien des Singulettsystems der Erdalkalien; sie ist wegen ihrer großen Intensität und relativ isolierten Lage eine der hervorstechendsten Linien des ganzen Spektrums; in Kings Tabellen erweist sie sich als temperaturbeständig, doch bei weitem nicht so persistent wie etwa alle f^1- und d^1-Multipletts.

III. Interkombinationen.

Lehrreich sind die Kombinationen von d^1 mit den hochgelegenen Singuletttermen; wir beginnen mit $d^1 P^1$:

---

1) A. de **Gramont**, a. a. O.

		$\bar{d}^1$				
	j	1		2		2
	$\Delta\nu$		833,27		675,0	
$\bar{P}^1$	1	31269,15		32102,42		

Die Linie $\bar{d}_3^{\,1} P_1^{\,1}$ ist nach dem Auswahlprinzip für j verboten und tritt in der Tat nicht auf. λ 3114,128 ν_{vac} 32102,42 ist die stärkere der beiden Linien, wie es die qualitative Intensitätsregel von Sommerfeld[1]) erwarten läßt.

		$\bar{d}^1$				
	j	1		2		3
	$\Delta\nu$		833,24		675,03	
D^1	2	29728,55		30561,79		31236,82
F^1	3			30151,18		30826,14

Auch bei diesen zwei Gruppen ist die Intensitätsregel erfüllt: in $\bar{d}^1 D^1$ ist der Übergang $j \longrightarrow j$ am stärksten, nämlich λ 3271,118 ν_{vac} 30561,79 $\bar{d}_2^{\,1} - D_2^{\,1}$; ebenso finden wir bei $\bar{d}^1 F^1$ als intensivste Linie $\bar{d}_3^{\,1} F_3^{\,1}$, wie es sein muß. Äußerlich gleicht $\bar{d}^1 D^1$ einem sp-Triplett des Quintettsystems, doch spricht die Intensität entschieden zugunsten unserer Deutung, abgesehen davon, daß der Singulettcharakter des Niveaus D^1 (und ebenso von P^1, F^1 usw.) durch eine Reihe anderer Tatsachen gestützt wird.

Es zeigt sich nämlich, daß das oben erwähnte tiefliegende Singulettniveau D^1 besonders starke Linien nur in Kombinationen mit solchen (höherliegenden) Termen gibt, deren eigene Kombinationen mit den tiefsten Termen $\bar{d}^1$, f^1 relativ schwach sind und umgekehrt, so daß sich daraus ein offenbar wesentlicher Unterschied zwischen $\bar{d}^1$, f^1 einerseits und D^1 andererseits in ihren Kombinationswahrscheinlichkeiten ergibt; wir schließen also, daß D^1 einer anderen Multiplizität angehören muß als $\bar{d}^1$, f^1; damit sind dann natürlich auch diejenigen Niveaus, die mit D^1 stark und mit $\bar{d}^1 f^1$ nur schwach kombinieren, als zur selben Multiplizität gehörig festgelegt. Entsprechend ihrer

---

[1]) A. Sommerfeld, „Atombau", 3. Aufl., S. 447.

Zugehörigkeit zu tiefen Termen werden alle die eben erwähnten Liniengruppen bereits bei niedriger Temperatur angeregt. Bedeutend weniger temperaturbeständig sind die Kombinationen von $\bar{D}^2$, doch kommen auch sie noch bei relativ schwacher Anregung, gemäß dem Umstand, daß $\bar{D}^2$ noch zu den tiefliegenden Termen zählt. Als Beispiel wählen wir $\bar{D}^2 d^2$.

	j	$\Delta\nu$	$\bar{D}^2$ 2
d^2	1		20887,25
		245,28	
	2		20641,97
		662,51	
	3		19979,46

Ein Analogon zu den Resonanzlinien der Erdalkalien und der Zn-Cd-Hg-Reihe haben wir der Form nach in $\bar{S}^1 \bar{p}^1$:

	j	$\Delta\nu$	$\bar{S}^1$ 0
$\bar{p}^1$	0		
		691,5	
	1		14771,81
		931,4	
	2		

Man beachte hier wieder das Ausfallen der Linie 0 ⟶ 0; λ 6767,80 ν_{vac} 14771,81 ist ziemlich intensiv. Auch $\bar{S}^1 d^1$ enthält nur eine einzige Linie.

	j	$\Delta\nu$	$\bar{S}^1$ 0
d^1	1		16183,95
		1024,4	
	2		
		219,6	
	3		

Alle klassifizierten Linien stellen wir in Tab. 2 zusammen, in der ersten Spalte sind unter λ(JA) die auf internationale Angströmeinheiten bezogenen Wellenlängen aufgeführt, dann folgen die Wellenzahlen ν_{vac}, Intensität, Temperaturklasse un die Terme, durch deren Kombination die Linien entstehen. Zu den Intensitätsangaben ist zu bemerken: Für alle Linien, deren Temperaturklasse angegeben ist, die demnach von King beobachtet sind, schreiben wir die Kingschen Intensitätswerte an, da sie die besten zurzeit verfügbaren qualitativen Messunge darstellen; doch sind die Werte von λ 7797,66 bis λ 6772,40 nicht mit den übrigen Kingschen Messungen vergleichbar, weil beide Teile aus verschiedenen Meßreihen stammen[1]); alle anderen Intensitätsangaben sind ziemlich unzuverlässig und können nur ein ungefähres Bild der Linienstärke geben. Absorptionslinien haben wir durch * gekennzeichnet.

Tabelle 2.

Verzeichnis aller eingeordneten Ni-Linien.

JA$_{\text{Luft}}$	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
10530,09	9494,00	—	—	$\bar{f}_3^2 - d_3^2$
9519,99	10501,83	2	—	$\bar{f}_3^2 - d_1^2$
8965,96	11150,24	2	—	$\bar{f}_3^2 - \bar{D}_2^3$
8862,60	280,28	4	—	$\bar{P}_1^1 - \bar{D}_2^3$
8809,46	348,32	3	—	$D_2^1 - d_2^2$
8637,05	574,85	2	—	$\bar{F}_3^1 - d_3^2$
8501,81	758,98	2	—	$\bar{F}_2^1 - d_2^2$
8417,22	877,15	2	—	$d_1^1 - d_2^2$
8034,55	12442,83	1	—	$\bar{f}_2^1 - d_2^2$
7960,77	558,14	1	—	$D_3^2 - w$
7917,47	626,84	7	—	$\bar{f}_2^1 - d_2^2$
7890,18	670,50	3	—	$D_2^1 - d_1^2$
63,70	713,17	5	—	$D_3^2 - y_3$
61,10	717,37	4	—	$d_2^1 - d_3^2$
26,84	773,04	4	—	$\bar{f}_3^1 - d_1^2$
7797,66	820,84	3	V	$D_3^1 - \bar{D}_2^3$
88,95	835,17	2	III A	$p_1^1 - p_2^1$
84,94	901,44	3	IV	$d_2^1 - d_1^2$
27,68	936,95	3	IV	$d_3^1 - d_3^2$
15,64	957,18	7	—	$\bar{f}_3^1 - d_2^2$
14,27	959,48	3	I A	$p_2^1 - p_3^1$
7619,24	13121,07	1	III	$d_3^1 - d_2^2$
17,02	124,89	5	III	$\bar{f}_4^{1a} - d_3^2$
7574,10	199,26	1	V	$d_1^1 - d_1^2$

---

1) Vgl. King, a. a. O.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

JA_{Luft}	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
7555,67	13231,45	5	III	$\bar{F}_3^3 - \bar{D}_2^3$
25,18	285,06	2	III	$\bar{f}_3^{1a} - \bar{d}_3^2$
22,87	289,14	3	III	$\bar{p}_1^1 - \bar{d}_2^2$
7488,72	349,74	2u	—	$d_1^1 - \bar{D}_2^3$
22,34	469,14	15	III	$\bar{f}_3^{1a} - \bar{d}_2^2$
14,51	483,36	2	III A	$p_0^1 - \bar{p}_1^1$
09,35	492,75	3	IV	$\bar{f}_2^{1a} - \bar{d}_1^2$
7393,67	521,37	10	III	$\bar{f}_4^1 - \bar{d}_3^2$
27,69	643,10	4	—	$\bar{f}_2^{1a} - \bar{D}_2^2$
7291,30	.711,20	1	III A	$p_2^1 - \bar{f}_3^{1a}$
61,94	766,63	3	III A	$p_1^1 - \bar{p}_1^1$
7197,07	890,72	5	III A	$p_2^1 - \bar{p}_1^1$
82,06	919,74	8	V	$\bar{p}_0^1 - \bar{d}_1^2$
67,04	948,93	4	—	$\bar{f}_2^1 - \bar{d}_1^2$
22,31	14036,53	100	IV?	$\bar{p}_2^1 - \bar{d}_3^2$
10,98	058,88	5	III A	$p_2^1 - d_3^1$
01,98	076,72	1	—	$D_2^2 - z$
7063,05	154,30	4	—	$p_1^1 - d_2^1$
30,10	220,62	3	V	$p_2^1 - \bar{d}_2^2$
28,79	223,29	2	—	$d_2^1 - \bar{d}_1^2,\ p_2^1 - \bar{f}_3^1$
24,76	231,45	3	V	$D_2^2 - F_2^1$
23,82	233,36	1	—	$D_2^2 - u_1$
01,55	278,62	1	IV	$p_2^1 - d_2^1$
6955,10	373,99	3	V	$d_2^1 - \bar{D}_2^3$
28,36	429,45	2	—	$p_1^1 - \bar{f}_2^1,\ \bar{f}_3^1 - \bar{D}_2^3$
14,60	458,18	50	II	$p_1^1 - \bar{p}_0^1$
6850,46	593,58	2	—	$d_3^1 - \bar{D}_2^3$
42,10	611,33	8	V	$\bar{p}_1^1 - \bar{d}_1^2$
6772,40	761,85	5	V	$\bar{p}_1^1 - \bar{D}_2^3$
67,80	771,81	20	I	$\bar{S}_0^1 - \bar{p}_1^1$
6690,82	941,74	2	—	$\bar{f}_3^{1a} - \bar{D}_2^3$
47,80	15038,43	1	—	$\bar{F}_3^3 - z$
43,67	047,80	20	I	$\bar{D}_2^2 - \bar{p}_2^1$
6598,53	150,57	3	IV	$d_3^2 - y_3$
86,33	178,79	6	II	$p_1^1 - d_1^1$
80,16	192,97	4	—	$\bar{F}_3^2 - \bar{F}_3^1$
32,90	302,94	5	—	$p_2^1 - d_1^1$
6482,83	421,13	5	V	$p_2^1 - \bar{F}_3^1$
32,06	542,84	1	—	$\bar{p}_2^1 - \bar{d}_1^2$
6384,70	658,15	6	—	$d_3^2 - w$
78,22	673,96	5	IV?	$d_3^2 - x$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

JA_{Luft}	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
6370,45	15693,29	2	—	$\bar{p}_2^1 - \bar{D}_2^2$
66,41	702,93	4	IV	$\bar{f}_2^2 - y_3$
64,58	707,59	1	—	$p_1^1 - D_2^1$
27,60	799,36	5	II?	$\bar{D}_2^2 - \bar{f}_3^{1a}$
22,15	813,08	4	—	$d_3^2 - y_3$
14,68	831,78	15	II	$p_2^1 - D_2^1$
6256,46	979,34	15	I	$\bar{D}_2^2 - \bar{p}_1^1$
30,07	16046,65	2	V	$\bar{f}_3^2 - w$
23,95	062,48	3	V	$\bar{f}_3^2 - x$
6191,24	147,50	12	I	$\bar{D}_2^2 - d_3^1$
80,06	176,60	2	—	$\bar{P}_1^1 - w$
77,258	183,95	3	—	$\bar{S}_0^1 - d_1^1$
70,55	201,55	3	—	$\bar{f}_4^2 - x,\ \bar{f}_3^2 - y_3$
28,96	311,38	3	—	$\bar{D}_2^2 - \bar{f}_3^1$
18,06	340,54	1	—	$\bar{f}_4^2 - y_3$
08,13	367,07	3	II	$\bar{D}_2^2 - d_2^1$
6086,36	425,73	5u	V	$d_1^2 - u_2$
53,71	514,29	2	V	$d_2^2 - x$
07,33	641,79	3	II	$\bar{D}_2^2 - \bar{f}_2^1$
5997,61	668,78	2u	V	$d_2^2 - F_3^1$
96,80	671,03	3u	V	$d_3^2 - u_2$
5892,88	964,94	12	II	$p_0^1 - \bar{P}_1^1$
57,77	17066,65	7	IV?	$\bar{f}_2^2 - x$
47,02	098,05	3	—	$\bar{D}_2^2 - f_2^{1a}$
05,20	221,18	5	V	$\bar{f}_2^2 - F_3^1$
5796,10	248,22	2	—	$p_1^1 - \bar{P}_1^1$
54,67	372,42	10	II	$p_2^1 - \bar{P}_1^1$
48,35	391,49	2	II	$\bar{D}_2^2 - d_1^1$
11,92	502,50	5	II	$p_3^1 - \bar{f}_3^2$
09,57	509,67	12	I	$\bar{D}_2^2 - \bar{F}_3^1$
5691,52	565,12	1	—	$\bar{f}_3^2 - x$
49,55	695,28	2	V	$\bar{P}_1^1 - x$
42,61	717,39	1u	—	$D_2^1 - w$
41,80	719,94	4	—	$\bar{f}_3^2 - F_3^1$
41,112	722,11	1	—	$\bar{f}_3^2 - u_2$
00,09	851,90	4	—	$\bar{P}_1^1 - u_2$
5593,74	872,27	4	III	$D_2^1 - y_3$
92,21	876,98	3	II	$p_1^1 - \bar{f}_2^2$
87,91	890,93	5	I	$p_2^1 - d_3^2$
78,71	920,28	5	I	$\bar{D}_2^2 - D_2^1$
53,74	18001,03	2	IV?	$p_2^1 - \bar{f}_2^2$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

JA_{Luft}	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
5514,80	18127,99	1	—	$\bar{F}_3^1 - w$
09,97	148,82	4	IV	$\bar{F}_3^1 - x$
5476,911	253,41	50	I	$\bar{S}_0^1 - \bar{P}_1^1$
68,136	282,71	2	—	$\bar{F}_3^1 - y_3$
35,866	391,24	5	II	$p_0^1 - d_1^2$
24,652	429,24	4	II	$p_1^1 - d_2^2$
5392,365	539,60	2	—	$\bar{f}_2^{1a} - w$
88,370	553,36	2	—	$p_2^1 - d_2^2$
53,41	674,50	3	II?	$p_1^1 - d_1^2$
5220,37	19150,52	2	V	$\bar{f}_2^1 - y_3$
5197,173	235,87	2	V	$D_2^1 - x$
87,85	270,46	1	—	$d_2^1 - w$
68,662	341,99	6	III	$\bar{f}_3^1 - x$
55,761	390,41	9	V	$D_2^1 - \bar{F}_3^1$
55,163	392,66	4	V	$D_2^1 - u_2$
46,481	425,36	12	V	$d_2^1 - y_3$
37,098	460,86	8	I	$\bar{D}_2^2 - \bar{P}_1^1$
31,770	481,08	8	V	$\bar{f}_3^1 - y_3$
29,394	490,06	5	V	$d_3^1 - w$
25,187	506,07	4	IV?	$d_3^1 - x$
02,987	590,94	4	—	$\bar{D}_2^2 - \bar{f}_3^2$
5088,968	644,90	2	—	$d_3^1 - y_3$
88,551	646,52	2	—	$\bar{F}_3^1 - x$
85,44	658,51	2	—	$\bar{p}_1^1 - w$
79,988	679,65	3	—	$\bar{S}_0^1 - d_1^2$
76,32	693,84	2	—	$\bar{f}_4^{1a} - x$
48,845	801,00	4	V	$\bar{F}_3^1 - \bar{F}_3^1$
39,32	838,42	2u	—	$\bar{f}_3^{1a} - w$
35,361	854,08	12	III	$\bar{f}_3^{1a} - x$
18,304	921,51	3	IV	$d_1^1 - u_2$
03,753	979,46	2	—	$\bar{D}_3^2 - d_3^3$
00,340	993,08	4	III	$\bar{f}_3^{1a} - y_3$
4984,128	20058,18	10	III	$\bar{f}_2^{1a} - x$
76,341	089,52	2	—	$\bar{D}_2^2 - \bar{f}_2^2$
76,137	090,33	1u	—	$\bar{f}_4^1 - x$
46,084	212,60	3	—	$\bar{f}_2^{1a} - \bar{F}_3^1$
45,473	214,88	2	IV	$\bar{f}_2^{1a} - u_2$
4855,417	589,82	15	III	$\bar{p}_2^1 - w$
43,156	641,97	2	—	$\bar{D}_2^2 - d_2^2$
36,27	671,34	1u	—	$\bar{f}_2^1 - u_2$
08,87	789,10	—	—	$d_3^1 - x$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

JA$_{\text{Luft}}$	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
4791,00	20866,66	1	—	$p_1^1 - D_2^3$
86,281	887,25	2	—	$\bar{D}_2^3 - d_1^3$
73,37	943,72	2	—	$d_2^1 - F_3^1$
72,90	945,79	1	—	$d_2^1 - u_2$
62,626	990,98	3	II A	$p_2^1 - D_2^3$
23,82	21163,40	1 u	—	$d_3^1 - F_3^1$
4647,35	511,64	2	—	$\bar{f}_3^{1a} - F_3^1$
4521,924	22108,29	1	—	$\bar{p}_2^1 - x$
19,993	117,78	4	II	$\bar{D}_2^3 - F_3^2$
4490,530	262,89	3	—	$\bar{p}_2^1 - F_3^1$
81,22	309,11	1	—	$d_2^1 - v_3$
37,578	528,51	2	V	$d_3^1 - v_3$
00,870	716,48	3	V	$\bar{f}_4^{1a} - v_2$
4370,047	876,65	3	—	$f_3^{1a} - v_2$
31,688	23079,50	12	II	$\bar{D}_3^2 - D_2^2$
25,373	112,94	2	V	$\bar{f}_4^1 - v_3$
4231,052	628,15	5	V	$\bar{p}_2^1 - v_3$
4019,055	24874,45	3	—	$p_3^1 - b_2'$
3978,547	25159,32	25	II	$\bar{D}_2^1 - \bar{p}_3^1$
3858,284	910,97	40 r	II	$\bar{D}_2^1 - \bar{f}_2^{1a}$
31,685	26090,79	20	II	$\bar{D}_2^1 - \bar{p}_1^1$
3807,135	259,06	35 r	II	$\bar{D}_2^1 - d_3^1$
3793,599	352,75	3	I	$f_2^1 - \bar{p}_3^1$
83,521	422,94	30 r	II	$\bar{D}_2^1 - \bar{f}_3^1$
75,562	478,63	30 r	II	$\bar{D}_2^1 - d_2^1$
36,811	753,20	15	II	$\bar{D}_2^1 - \bar{f}_2^1$
22,484	856,16	15	II	$\bar{d}_1^1 - \bar{p}_2^1$
13,696	919,71	1	IV	$p_1^1 - k_2'$
3688,413	27104,24	15	II	$f_2^1 - \bar{f}_3^{1a}$
74,105	209,77	15	II	$\bar{D}_2^1 - \bar{f}_2^{1a}$
70.424	237,12	20	II	$f_3^1 - \bar{p}_2^1$
64,089	284,16	20	II	$f_3^1 - \bar{p}_1^1$
41,682	452,39	4	I	$f_2^1 - d_3^1$
34,943	502,98	12	I	$\bar{D}_2^1 - d_1^1$
19,391	621,10	150 R	II	$\bar{D}_2^1 - \bar{F}_3^1$
12,732	672,01	30 R	II	$f_2^1 - d_2^1$
10,45	689 48	60 R	II	$\bar{d}_2^1 - \bar{p}_3^1$
02,278	752,34	15	II	$f_3^1 - \bar{f}_4^1$
3597,699	787,66	50 R	II	$d_1^1 - \bar{p}_1^1$
77,21	946,78	2	I A	$f_2^1 - \bar{f}_2^1$
71 871	988,55	50 R	II	$f_3^1 - \bar{f}_3^{1a}$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$J A_{\text{Luft}}$	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
3566,373	28031,70	100R	II	$\bar{D}_3^1 - D_3^1$
51,536	148,79	8	I	$f_3^1 - \bar{f}_4^{1a}$
48,189	175,36	20r	II	$\bar{d}_1^1 - d_2^1$
29,625	323,56	1	—	$p_2^1 - u'$
27,988	336,72	15	II	$f_3^1 - d_3^1$
24,548*	364,37	200R	II	$\bar{d}_3^1 - \bar{p}_2^1$
19,776	402,80	20R	II	$f_3^1 - \bar{f}_3^{1a}$
15,057*	440,93	150R	II	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_3^{1a}$
13,947	449,91	15	II	$\bar{d}_1^1 - \bar{f}_2^1$
10,340	479,16	80R	II	$\bar{d}_1^1 - \bar{p}_0^1$
07,695	500,58	8	I	$f_3^1 - \bar{f}_3^1$
00,852	556,38	25R	II	$f_2^1 - d_2^1$
3492,965*	620,82	150R	II	$\bar{d}_2^1 - \bar{p}_1^1$
83,776	696,30	25R	II	$f_2^1 - d_1^1$
72,545	789,07	70R	II	$\bar{d}_2^1 - d_3^1$
69,484	814,54	15	II	$f_2^1 - \bar{F}_3^1$
67,505	830,99	12	II	$f_3^1 - f_2^1$
61,660*	879,62	125R	II	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_4^1$
58,467*	906,33	125R	II	$\bar{d}_1^1 - \bar{f}_2^{1a}$
52,891	952,95	40R	II	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_3^1$
46,263*	29008,63	100R	II	$\bar{d}_2^1 - d_2^1$
37,288	084,48	80R	II	$f_4^1 - \bar{f}_4^1$
33,565*	115,90	70R	II	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_3^{1a}$
28,713	199,72	50R	II	$\bar{d}_1^1 - d_1^1$
20,742	225,07	5	I	$f_2^1 - D_2^1$
14,771*	276,15	150R	II	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_4^{1a}$
13,948	283,26	12r	II	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_2^1$
13,478	287,29	25R	II	$f_3^1 - \bar{f}_2^{1a}$
09,579	320,78	8	II	$f_4^1 - \bar{f}_3^{1a}$
3392,993	464,11	100R	II	$\bar{d}_2^1 - d_3^1$
91,051	480,96	50R	II	$f_4^1 - \bar{f}_4^{1a}$
80,577	572,24	80R	II	$\bar{D}_2^1 - \bar{P}_1^1$
74,228	627,96	15r	II	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_3^1$
69,576*	668,84	80R	II	$f_4^1 - d_3^1$
67,892	683,63	8	II	$\bar{d}_3^1 - d_2^1$
66,159	698,88	20R	II	$f_3^1 - \bar{F}_3^1$
65,771	702,41	15r	II	$\bar{D}_3^1 - \bar{f}_3^2$
62,808	728,55	6	I	$\bar{d}_1^1 - D_2^1$
61,557	739,60	20R	II	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_2^{1a}$
37,015	958,42	4	I	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_2^1$
28,720	30033,01	5	I	$\bar{d}_2^1 - d_1^1$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$J\text{A}_{\text{Luft}}$	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
3322,316	30090,84	15r	II	$\bar{D}_3^1 - d_3^2$
20,259	109,51	20R	II	$f_3^1 - D_3^1$
15,668	151,18	30R	II	$d_3^1 - F_3^1$
10,206	200,90	5	I	$\bar{D}_3^1 - \bar{f}_2^2$
3287,228	412,05	2	III	$\bar{D}_3^2 - a'$
86,958	414,55	8	II	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_2^{1a}$
71,118	561,79	10	II	$\bar{d}_2^1 - D_3^1$
50,749	753,83	9	II	$\bar{D}_3^1 - d_2^2$
49,440	765,73	6	I	$f_3^1 - \bar{P}_1^1$
43,064	826,14	25R	I	$\bar{d}_3^1 - \bar{F}_3^1$
35,764	895,67	4	I	$f_2^1 - \bar{f}_3^2$
25,030	998,52	10r	II	$\bar{D}_3^1 - d_1^2$
21,661	31030,94	10r	II	$f_4^1 - \bar{F}_3^1$
00,433	236,82	5	II	$\bar{d}_3^1 - D_2^1$
3197,121	269,15	10r	II	$\bar{d}_1^1 - \bar{P}_1^1$
95,577	284,22	6	II	$f_3^1 - d_3^2$
84,372	394,32	8	II	$f_2^1 - \bar{f}_3^2$
59,524	641,16	3	I	$f_3^1 - \bar{f}_4^2$
45,707	780,13	8	II	$f_3^1 - \bar{f}_3^2$
34,106	897,82	60R	II	$\bar{d}_1^1 - \bar{f}_2^2$
29,310	946,74	7	I	$f_2^1 - d_3^2$
14,128	32102,42	20R	II	$d_3^1 - \bar{P}_1^1$
07,717	168,62	4	I	$f_3^1 - d_3^2$
05,466	192,02	15r	II	$f_3^1 - d_1^2$
01,881	229,16	40R	II	$D_3^1 - \bar{F}_3^2$
01,568	232,49	100R	II	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_3^2$
3097,120	278,68	15r	II	$f_3^1 - \bar{f}_2^2$
80,758	450,15	20R	II	$\bar{d}_1^1 - d_3^2$
64,626	621,00	25R	II	$\bar{d}_2^1 - d_2^2$
57,647	695,45	50R	II	$\bar{d}_1^1 - d_1^2$
54,317	731,08	50R	II	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_2^2$
50,828	768,48	100R	II	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_4^2$
45,012	831,02	10r	II	$f_3^1 - d_2^2$
37,940	907,51	60R	II	$d_3^1 - \bar{f}_3^2$
31,869	973,87	10r	II	$f_4^1 - \bar{f}_4^2$
19,150	33112,25	20R	II	$f_4^1 - \bar{f}_3^2$
12,007	190,83	75R	II	$D_3^1 - D_3^2$
03,628	283,41	60R	II	$\bar{d}_2^1 - d_2^2$
02,492	295,93	100R	II	$\bar{d}_3^1 - d_3^2$
2992,597	406,05	20R	II	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_3^2$
91,103	422,80	4	II	$f_3^1 - \bar{F}_3^2$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

JA_{Luft}	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
2984,129	33500,84	12R	II	$f_4^1 - d_3^3$
81,652	528,69	20R	II	$d_2^1 - d_1^3$
43,922	958,39	6	—	$d_3^1 - d_2^3$
14,018	34306,96	2	—	$f_3^1 - F_3^3$
07,462	384,23	3	—	$f_2^1 - D_2^3$
2865,508	887,57	5	—	$d_1^1 - D_2^3$
34,550	35268,64	3	—	$f_3^1 - D_2^3$
21,296	434.23	4	—	$d_2^1 - F_3^3$
05,081	639,06	3	—	$f_4^1 - F_3^3$
2798,651	721.05	4	—	$d_3^1 - D_3^3$
46,745	36395,93	4	—	$d_3^1 - D_2^3$
05,467	951,23	1	—	$D_2^1 - a_3'$
2696,495	37074,25	2	—	$D_2^1 - b_2'$
2578,477	38770,96	1	—	$d_1^1 - b_2'$
61,433	39028,96	1	—	$f_3^1 - a_3'$
53,382	151,97	1	—	$f_3^1 - b_3'$
47,416	243,70	1	—	$D_2^1 - k_2'$
40,027	357,84	1	—	$D_2^1 - l_3'$
32,085	481,22	1	—	$d_2^1 - a_3'$
28 067	543,98	1	—	$D_2^1 - m_2'$
24,221	604,27	1	—	$d_2^1 - b'_3$
2489,51	40156,30	1	—	$d_3^1 - a'_3$
84,039	244,85	1	—	$D_2^1 - o_3'$
76,876	361,31	2	—	$f_4^1 - a_3'$
72,239	436,88	1	—	$f_3^1 - k_2'$
66,966	523,40	1	—	$D_2^1 - u'$
65,279	551,01	1	—	$f_2^1 - l_3'$
53,997	737,51	2	—	$f_2^1 - m_2'$
50,479	796,01	1	—	$D_2^1 - q_3'$
41,832	940,48	2	—	$d_1^1 - k_2'$
34,431	41064,89	1	—	$D_2^1 - t_2'$
29,110	154,80	1	—	$D_2^1 - f_3^3$
24 025	241,20	1	—	$d_1^1 - m_2'$
23,330	252,93	1	—	$f_3^1 - c_4'$
21,331	288,70	1	—	$f_3^1 - e_4'$
19,310	321,46	1	—	$f_3^1 - k_3'$
12,647	435,66	1	—	$f_2^1 - l_3'$
01,846	621,92	1	—	$f_3^1 - m_2'$
2396,385	716,73	1	—	$f_3^1 - u'$
93,115	773,71	1	—	$d_2^1 - k_2'$
87,556	871,14	1	—	$D_2^1 - v'$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

JA$_{\text{Luft}}$	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
2886,587	41887,97	1	—	$\bar{d}_2^1 - l_2'$
84,400	926,44	1	—	$f_3^1 - \bar{f}_4^3$
80,787	990,09	1	—	$f_3^1 - q_3'$
79,725	42008,86	1	—	$D_3^1 - \bar{f}_3^3$
76,019	074,26	1	—	$\bar{d}_2^1 - m_2'$
65,677	258,28	1	—	$f_2^1 - t_2'$
62,061	323,03	1	—	$f_3^1 - o_3'$
60,637	348,48	1	—	$f_2^1 - \bar{f}_3^3$
58,865	380,24	1	—	$\bar{d}_3^1 - o_4'$
56,869	416,20	1	—	$\bar{d}_3^1 - e_4'$
55,060	448,79	1	—	$\bar{d}_3^1 - k_3'$
48,738	562,97	1	—	$\bar{d}_3^1 - l_3'$
47,532*	584,90	1	—	$f_4^1 - o_4'$
46,635	601,28	1	—	$f_3^1 - u'$
45,545*	621,02	2R	—	$f_4^1 - e_4'$
38,500	749,29	1	—	$\bar{d}_3^1 - m_2'$
37,819	761,72	1	—	$\bar{d}_1^1 - t_2'$
37,488*	767,76	1	—	$f_4^1 - l_3'$
37,097	775,08	1	—	$\bar{d}_2^1 - o_3'$
31,704	873,93	1	—	$f_3^1 - q_3'$
25,799*	982,88	3R	—	$f_3^1 - r'$
21,957	43053,90	1	—	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_4^3,\ \bar{d}_2^1 - u'$
21,387	064,47	3R	—	$f_2^1 - v'$
20,034*	089,52	5R	—	$f_4^1 - n_3'$
17,158*	143,06	2R	—	$f_3^1 - t_2'$
13,982*	202,33	2u	—	$f_2^1 - \bar{f}_2^3$
12,338*	232,96	3R	—	$f_3^1 - \bar{f}_3^3$
10,955*	258,77	3R	—	$f_4^1 - \bar{f}_4^3$
07,353	326,43	1	—	$\bar{d}_3^1 - q_3'$
01,568	435,20	2u	—	$\bar{d}_2^1 - r'$
00,773	450,80	2u	—	$\bar{d}_3^1 - o_3'$
2293,114	595,40	1	—	$\bar{d}_2^1 - t_2'$
89,979	654,97	1	—	$f_4^1 - o_3'$
88,388	685,29	1u	—	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_3^3$
87,316	705,91	1	—	$\bar{d}_1^1 - \bar{f}_2^3$
74,653	949,09	1u	—	$f_3^1 - v'$
71,940	44001,69	1	—	$\bar{d}_3^1 - q_2'$
67,545	068,85	1	—	$f_3^1 - f_2^3$
61,411	206,52	1	—	$f_4^1 - q_3'$
58,133	270,71	1	—	$\bar{d}_3^1 - t_3'$
53,549	360,65	1	—	$\bar{d}_3^1 - \bar{f}_3^3$
51,467	401,62	1	—	$\bar{d}_2^1 - v'$
44,5	539,5	1	—	$\bar{d}_2^1 - \bar{f}_2^3$

Zusammenfassung.

Ni hat ungeradzahlige Struktur. Der Grundterm des Spektrums ist ein *f*-Term des Triplettsystems (in Übereinstimmung mit den Absorptionsmessungen von v. Angerer und Joos). Alle Terme sind verkehrt; das magnetische Moment im Grundzustand beträgt fünf Bohrsche Magnetonen. Auch in Einfachliniensystemen können „gestrichene" neben „ungestrichenen" Termen vorkommen.

Hrn. Professor A. Sommerfeld sind wir für wertvolle Ratschläge und stete gütige Hilfe zu tiefem Dank verpflichtet.

München, Institut für theoretische Physik. Mai 1925.

(Eingegangen 12. Juni 1925.)

3. *Zur Messung der Feinstruktur der Wasserstofflinien mit der Lummer-Gehrcke-Platte;*

von P. H. van Cittert.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

In den letzten Jahren sind mehrere Messungen der Feinstruktur von H_α publiziert worden. Lau hat 1924 eine Zusammenfassung dieser Messungen gegeben.[1] Seitdem sind noch Messungen von Shrum[2] publiziert worden und diese sind von Janicki[3] neu ausgewertet worden. Bemerkenswert ist, daß, während die Messungen, welche mit einem Stufengitter gemacht sind, gegenseitig nur 4 Proz. Unterschied aufweisen, die Messungen mit der Lummer-Gehrcke-Platte viel größere Unterschiede ergeben (kleinster gefundener Abstand der Komponente 0,117 Å, Gehrcke und Lau 1921, größter Abstand 0,154 Å, Mc. Lennan und Lowe 1921). Auch die erwähnten Interferometermessungen zeigen gegenseitig große Unterschiede (Minimum 0,11 Å, Michelson and Morley 1887, Maximum 0,14 Å, Michelson 1895).

Die großen Abweichungen schreibt Lau hauptsächlich photographischen und physiologischen Effekten zu. Lau bevorzugt die Messungen mit der Lummer-Gehrcke-Platte über diejenigen mit dem Stufengitter, weil *„dieses wegen der Intensitätsverteilung der breiten Linien zur Anbringung erheblicher Korrektionen nötigt, und das Interferenzspektroskop von Lummer und Gehrcke keine solche Korrektion von merklichen Betrage fordert“.*[4]

Nach unserer Meinung ist dieses nicht richtig. Während es bei dem Stufengitter möglich ist, diese Korrektionen exakt zu berechnen[1]), gibt es bei den Interferenzspektroskopen mehrere Gründe, welche teilweise in nicht kontrollierbarer Weise, den Abstand und die Intensitätsverteilung der Linien ändern.

---

[1] E. Lau, Phys. Ztschr. 25. S. 60. 1924.

[2] Shrum, Proc. R. Soc. 105. S. 259. 1924.

[3] L. Janicki, Ann. d. Phys. 76. S. 561. 1925.

[4] E. Lau, Ann. d. Phys. 67. S. 388. 1922.

Eine Spektrallinie mit Intensitätsverteilung $I = f(\lambda)$ wird *in erster Instanz* von der Lummer-Gehrcke-Platte abgebildet als eine andere Funktion.

$$F(\gamma) = \int\limits_0^1 f(\lambda) \frac{1 + \tau^{2p} - 2\tau^p \cos 2\pi \frac{p\gamma}{\lambda}}{1 + \tau^2 - 2\tau \cos^2 \pi \frac{\gamma}{\lambda}},$$

worin

γ = Phasenunterschied zwischen zwei aufeinander folgende interferierende Bündel.
τ = Reflexionskoeffizient.
p = Anzahl der interferierenden Bündel.

Für kleine Wellenlängeunterschiede wird dieses, wenn

$$\lambda = \lambda_0 - \mu'$$
$$\gamma = \gamma_0 + \chi'$$

gesetzt wird:

$$F(\chi') = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} f_1(\mu') \frac{1 + \tau^{2p} - 2\tau^p \cos 2\pi p \left(\frac{\gamma_0}{\lambda_0} + \frac{\chi'}{\lambda_0} + \frac{\gamma_0 \mu'}{\lambda_0^2}\right)}{1 + \tau^2 - 2\tau \cos 2\pi \left(\frac{\gamma_0}{\lambda_0} + \frac{\chi'}{\lambda_0} + \frac{\gamma_0 \mu'}{\lambda_0^2}\right)},$$

oder, wenn

$$2\pi \frac{\gamma_0}{\lambda_0} = g, \qquad 2\pi \frac{\chi'}{\lambda_0} = \chi$$

und

$$2\pi \frac{\gamma_0 \mu'}{\lambda_0^2} = \mu:$$

$$I(\chi) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} i(\mu) \frac{1 + \tau^{2p} - 2\tau^p \cos p(g + \chi + \mu)}{1 + \tau^2 - 2\tau \cos(g + \chi + \mu)}.$$

Für konstantes τ und p wird also die Intensitätsverteilung eine periodische Funktion des Phasenunterschiedes χ.

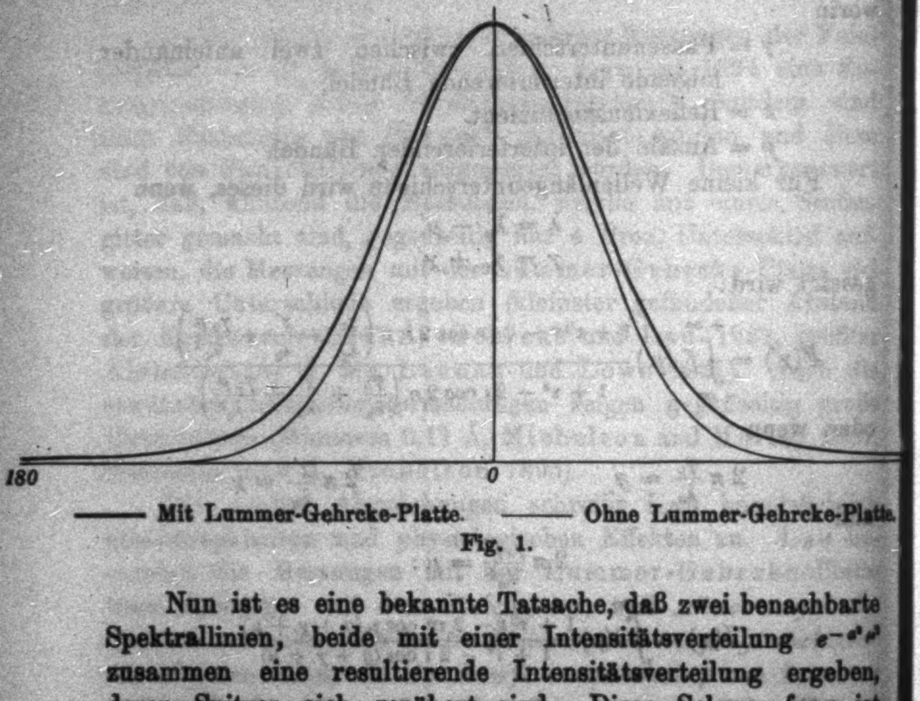
Nehmen wir an, daß die Intensitätsverteilung in der Linie $i(\mu)$ vorzustellen ist durch die Funktion $e^{-a^2\mu^2}$, so bildet diese Verteilung sich als eine periodische Funktion $I(\chi)$ im Phasenunterschied χ ab, welche, in einer Periode, der ursprünglichen Funktion sehr ähnlich ist, aber sich in zwei charakteristischen Hinsichten von ihr unterscheidet (Fig. 1):

---

[1] **H. C. Burger** u. **P. H. v. Cittert**, Proc. Amst. 23. S. 790. 1920. **W. C. van Geel**, Revue d'Optique, 2. S. 445. 1923. Jedoch ist es notwendig, den Einfluß der Breite der Spalte zu bestimmen, und noch eine, unten zu vermeldende Korrektion anzubringen.

1. Die Spitze ist flacher.

2. Der untere Teil der Kurve fällt nicht ziemlich rasch nach Null ab, sondern er nimmt allmählich ab bis zu einem Minimum, welches erreicht wird in einem Abstand $\chi = 180^\circ$ von der Spitze entfernt.

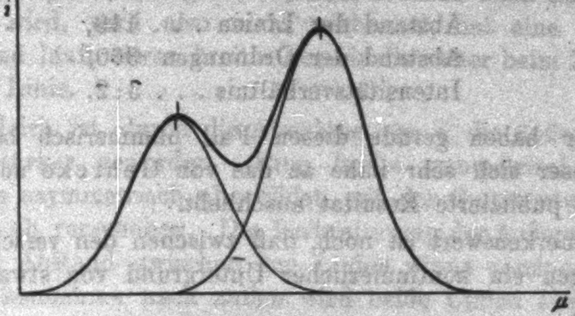


——— Mit Lummer-Gehrcke-Platte. ——— Ohne Lummer-Gehrcke-Platte.

Fig. 1.

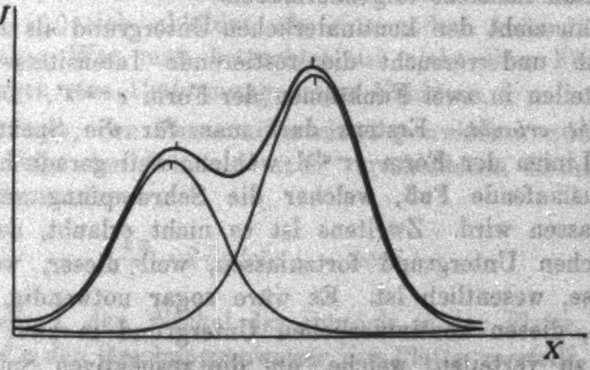
Nun ist es eine bekannte Tatsache, daß zwei benachbarte Spektrallinien, beide mit einer Intensitätsverteilung $e^{-a^2\mu^2}$ zusammen eine resultierende Intensitätsverteilung ergeben, deren Spitzen sich genähert sind. Diese Schrumpfung ist desto kleiner, um so größer der Abstand der Linien ist, und sie ist praktisch gleich Null, wenn der Abstand $2\,{}^1/_2$ mal die halbe Halbwertsbreite der Linien ist. (Vgl. Fig. 2, worin der Abstand der Linien gleich 110, gegen die Halbwertsbreite gleich 41; die Schrumpfung ist weniger als 1 Proz.)

Wird jedoch ein solches Paar Linien abgebildet als Funktionen von χ, mit flächeren Maxima, und breiteren, bis zu einem Minimum abfällenden Füßen. Dieses hat zur Folge, daß zwei Linien der angegebenen Form, die einander also in Wirklichkeit, was die Lage der Spitzen anbelangt, nur wenig beeinflussen, wenn sie mit der Lummer-Gehrcke-Platte abgebildet werden als Funktionen von χ eine beträchtliche Schrumpfung aufweisen können. (Vgl. Fig. 3, welche sich auf denselben Fall bezieht; die Schrumpfung beträgt 5 Proz. vom Abstand der Linien.)



Ohne Lummer-Gehrcke-Platte.

Fig. 2.



Mit Lummer-Gehrcke-Platte.

Fig. 3.

Diese gegenseitige Beeinflussung ergibt eine Näherung der Linien, wenn der Abstand der Linien ein solcher ist, daß sie sich abbilden mit einem Phasenunterschied < 180°; jedoch eine Entfernung, wenn der Phasenunterschied > 180° ist.

Nur im Falle $\chi = 180°$ findet eine Änderung des Abstandes nicht statt.[1])

Die drei Figuren beziehen sich auf denselben Fall, nämlich:

$$p = 15, \qquad r = 0{,}888.$$

Halbwertbreite . . . . . . 2 × 41,
Abstand der Linien . . . 110,
Abstand der Ordnungen 360,
Intensitätsverhältnis . . . 3 : 2.

Wir haben gerade diesen Fall nummerisch berechnet, weil dieser sich sehr nahe an das von **Gehrcke** und **Lau**[2]) in 1921 publizierte Resultat anschließt.

Bemerkenswert ist noch, daß zwischen den verschiedenen Ordnungen ein kontinuierlicher Untergrund von etwa 5 Proz. entsteht.

Wenn man jedoch mit der **Lummer-Gehrcke-Platte** die Intensitätsverteilung als Funktion von χ gefunden hat, verfährt man meistens folgendermaßen.

Man zieht den kontinuierlichen Untergrund als unwesentlich ab und versucht die restierende Intensitätsverteilung zu verteilen in zwei Funktionen der Form $e^{-a^2x^2}$. *Dieses nun ist nicht erlaubt.* Erstens darf man für die Spektrallinien keine Linien der Form $e^{-a^2x^2}$ wählen, weil gerade hierdurch der auslaufende Fuß, welcher die Schrumpfung verursacht, fortgelassen wird. Zweitens ist es nicht erlaubt, den kontinuierlichen Untergrund fortzulassen, weil dieser, wenigstens teilweise, wesentlich ist. Es wäre sogar notwendig, zu versuchen, diesen kontinuierlichen Untergrund in zwei Komponente zu verteilen, welche, um die respektiven Spitzen gespiegelt, die Schrumpfung veranlassen. Die große Schwierigkeit jedoch ist, daß dieser kontinuierliche Untergrund meistens von einer Menge diffusen Lichtes überdeckt ist, welche viel größer als der Untergrund sein kann.

---

[1]) Auch beim Stufengitter wird der Abstand der Komponenten durch einen gleichartigen Effekt geändert. Diese Änderung ist jedoch geringer, weil erstens $r = 1$, und zweitens die Anzahl der interferierenden Bündel fast immer größer ist.

[2]) **E. Gehrcke** u. **E. Lau**, Ann. d. Phys. 65. S. 564. 1921.

Jedoch gibt es noch mehr Ursachen, wodurch die gemessenen Abstände und Intensitätsverteilungen von dem wirklichen abweichen.

I. Der Reflexionskoeffizient τ ist nicht konstant, sondern nimmt vom Zentrum des erhaltenen Interferenzbildes nach außen hin, ab. Diejenige Linie, welche mehr nach außen abgebildet wird, wird also mehr verbreitet, hat eine flächere Spitze und läuft etwas breiter aus als die näher beim Zentrum liegende Linie.

Zugleich ist, durch die Abnahme von τ, die äußere Linie relativ stärker geworden. Eine breite symmetrische Linie wird also asymmetrisch abgebildet, mit der Spitze etwas vom Zentrum ab verschoben. Die Verbreiterung der äußeren Linie wird den Abstand zwischen den Linien etwas verringern, die Intensitätszunahme nach außen wird beide Linien etwas vom Zentrum ab verschieben. Wahrscheinlich sind jedoch diese Verrückungen in den ersten Ordnungen klein.[1]

II. Wir haben berechnet, wie eine bestimmte Intensitätsverteilung $i(\mu)$ sich abbildet als eine andere Intensitätsverteilung $I(\chi)$. Was man betrachtet, ist nicht diese Funktion $I(\chi)$, sondern eine Umformung dieser Funktion.

Allerdings, der Phasenunterschied χ zwischen zwei aufeinander folgenden Bündeln nach verschiedenen Richtungen wird bestimmt durch

$$\frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2\, dn (\cos i_1 - \cos i_2),$$

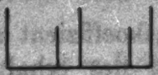
worin i_1 bzw. i_2 den Winkel des Bündels in der Platte, d die Dicke und n den Brechungsanweiser der Platte vorstellt. Was man beobachtet, ist eine Funktion von $\varrho = f \operatorname{ctg} r$, worin $\varrho =$ der Abstand vom Zentrum des Bildes, $f =$ die Brennweite der photographischen Kamera und $r =$ der Winkel, unter welchem das Bündel aus der Platte tritt (wenn die Kamera parallel mit der Platte steht).

Dadurch werden die Bilder wiederum geändert. Erstens wird der Abstand der verschiedenen Ordnungen nach dem

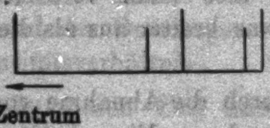
---

1) Sie sind jedoch nicht von uns berechnet worden.

Zentrum hin größer, und mit dem Abstand der Ordnunge auch der Abstand der Komponente. Eine Verteilung:



wird:



auf der Platte.

Bei der Ausmessung der Platte soll man dieses berücksichtigen.

Dieses ist *nach aller Wahrscheinlichkeit* bei den Messunge **Gehrckes** und **Laus** nicht geschehen, weil bei den reproduzierten Figuren [1]) die Wellenlängenskala in gleichem Verhältni mit den beigegebenen Abständen auf der photographische Platte verläuft. Eine Ausmessung des ebenfalls reproduzierte Registrogramms, insoweit dieses mit einiger Genauigkeit möglich ist, ergibt, daß die Schrumpfung etwa 13 Proz. von dem gefundenen Abstande der Linien beträgt. Bei den in 1922 publizierten Messungen ungefähr 5 Proz. Wenn wir diese Korrektion berücksichtigen, werden die gefundenen Abstände 0,132 statt 0,117 bzw. 0,126, was nicht nur zur Folge hat, daß sie unter sich gleich werden, sondern daß sie sich der Neuauswertung der Messungen von **Shrum** durch **Janicki**, welcher 0,133 bzw. 0,131 fand, gut anschließen. **Janicki** hat die Abstände mit einer quadratischen Interpolationsformel bestimmt, so daß dieser auf *diese* Fehlerquelle Rücksicht genommen hat.[2])

---

[1]) E. **Gehrcke** u. E. **Lau**, Ann. d. Phys. 65. S. 564. 1921.

[2]) Aus der Figur auf S. 572 der Ann. d. Phys. 65. 1921, ist schließen, daß **Gehrcke** und **Lau**,

1. den kontinuierlichen Untergrund vollkommen willkürlich (un teilweise mit Unrecht) fortgelassen haben,
2. den breiter gewordenen Fuß der Kurve, welche bei der starke Linie deutlich vortritt, vernachlässigt haben,
3. die Skala der Wellenlängen in gleichem Verhältnis mit de Abständen auf der Platte gewählt haben.

Eine weitere Folge dieser „Dehnung“ nach dem Zentrum hin ist eine Änderung der Intensität, weil nach dem Zentrum hin die zur Verfügung stehende Intensität auf eine größere Fläche verteilt wird. Die Linien werden also nach dem Zentrum hin *asymmetrisch* breiter und geschwächt. Diese Schwächung ergibt wiederum eine Annäherung der Komponente, welche bei den Messungen Gehrckes und Laus aus den reproduzierten Kurven auf einige Prozente zu taxieren, aber nicht genau zu bestimmen ist.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß es sehr wahrscheinlich ist, daß alle Messungen Gehrckes und Laus mit der Lummer-Gehrcke-Platte zu kleine Abstände ergeben haben, weil nicht alle positiven Korrektionen, welche notwendig sind, berücksichtigt worden sind. *Eine Entscheidung über die Richtigkeit der Theorie Sommerfelds ist also auf Grund ihrer Messungen nicht möglich.*

Nur mit der allergrößten Vorsicht darf man die Lummer-Gehrcke-Platte verwenden zur Messung von Abständen und Intensitäten von Spektrallinien. Die Auswertung ist für breite, übereinander fallende Spektrallinien fast unausführlich, und nur bei sehr guten Aufnahmen mit sehr wenig diffusen Lichte, mit Hilfe sehr vieler Berechnungen, mit einiger Genauigkeit möglich.

Bei dem Interferometer nach Fabry und Perot liegt die Sache etwas besser. Weil $p = \infty$, ist die Umformung der originalen Intensitätsverteilung kleiner, der Reflexionskoeffizient ändert sich nicht so schnell, und der Zusammenhang zwischen den Abständen auf der photographischen Platte und dem Phasenunterschied ist weniger kompliziert.

Am vorteilhaftesten für Abstandsbestimmung ist es, den Abstand der beiden Interferometerplatten so zu wählen, daß die eine Linie gerade mitten zwischen die aufeinander folgenden Ordnungen der zweiten Linie kommt [gerechnet als $I(\chi)$]. Dann ist die Schrumpfung, durch den Apparat veranlaßt, verschwunden, und sollen nur die unter *II* erwähnten Korrektionen berücksichtigt werden.

Will man mit einem Interferometer genaue Messungen ausführen, so soll man:

1. die gefundene Schwarzungskurve umsetzen in ei Intensitätskurve,
2. diese Intensitätskurve umrechnen in eine Funktio von χ,
3. versuchen, diese Funktion von χ zu verteilen i zwei oder mehr Funktionen der Form, wie Funktionen $e^{-a^2\mu^2}$ vom Apparat abgebildet werden (berechnet für verschiedene Werte von a).

Auf diese Weise kann man Abstand und Intensitätsverteilung der verschiedenen Linien finden, vorausgesetzt, daß diese durch Funktionen dieser Form vorzustellen sind.

Utrecht, Physikalisches Institut der Universität Utrecht, 12. Juni 1925.

(Eingegangen am 17. Juni 1925.)

4. Über die Ökonomiekoeffizienten der Phosphore[1]; von Felix Schmieder.

A. Einleitung.

Wir verstehen unter dem Ökonomiekoeffizienten („Ök") der Phosphoreszenz (oder Fluoreszenz) das Verhältnis der Energie des ausgestrahlten Lichtes zur Energie des zur Erregung verbrauchten Lichtes.

Hr. Lenard[2]) hat bereits im Jahre 1914 eine erste absolute Messung eines Ök ausgeführt, und zwar an der α-Bande eines CaSBi-Phosphors bei Erregung mit der Wellenlänge 435 $\mu\mu$, die der ersten Dauererregungsstelle der Bande angehört und innerhalb der Bande selbst liegt.[3]) Er fand dort den Oek nahe der Einheit und schloß daraus, daß ein Lichtquant des erregenden Lichts erforderlich ist, um ein Elektron lichtelektrisch im wirksamen Metallatom auszulösen, und daß mit der Rückkehr dieses Elektrons die Emission eines Lichtquants des Bandenlichts verbunden ist.[4])

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung ist es, dies durch möglichst verfeinerte Messungen an einer größeren Zahl von Phosphoren weiter zu verfolgen und vor allem die Abhängigkeit des Ök von der Wellenlänge, sowohl des erregenden, als auch des Bandenlichts zu untersuchen.

Für den Fall des Bestehens des obenerwähnten Zusammenhangs war dann zu erwarten, daß der Ök gleich ist dem Verhältnis der Wellenlänge des erregenden Lichts zur Wellenlänge des emittierten.

---

[1]) Auszug aus der Heidelberger Dissertation vom 15. November 1924.

[2]) P. Lenard, „Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phosphoreszenz", Heidelberger Akad. 1914 (weiter zitiert als „Lichtabs."). S. 63 ff.

[3]) P. Lenard, „Über Lichtemission und deren Erregung", Heidelberger Akad. 1909 (auch Ann. d. Phys. 31. S. 641 1910; weiter zitiert als „Lichtem.") S. 8.

[4]) Lichtabs. S. 69/70.

Unsere Ermittelung des Ök geschah nach einem neuen Verfahren, das im Verlauf der Untersuchung ausgearbeitet wurde. Die Ergebnisse sind im Abschnitt C II 2 b am Schluß zusammengestellt.

Der erste Versuch zur Ermittelung des Ök eines Phosphors rührt von E. Wiedemann her[1]; es wurde aber damals nur die Gesamtenergie des erregenden Lichtes, nicht der zur Erregung verbrauchte Teil desselben (worüber damals noch die Kenntnis fehlte), in Rechnung gesetzt. Der Ök wurde daher nur zu $^1/_{21}$ gefunden.

Die erste unserer Definition entsprechende und absolute Messung ist die eingangs erwähnte von Hrn. Lenard; sie wurde erst möglich nach Auffindung und Absonderung desjenigen Teiles der Lichtabsorption, welcher mit der Erregung ursächlich zusammenhängt („erregende Absorption"). Außerdem liegt für Phosphore noch eine ebenfalls von Hrn. Lenard ausgeführte Messung bei Kathodenstrahlerregung vor.[2]

Mehrfach ist dagegen die Fluoreszenz auf Ökonomie untersucht, jedoch sonderbarerweise fast immer nur relativ. Einwandfreie Messungen des Ök liegen hier noch gar nicht vor, obwohl die Ökonomiemessung für fluoreszierende Lösungen grundsätzlich einfacher zu behandeln ist, als für Phosphore, da die Berücksichtigung trüber Medien wegfällt. Relativmessungen vermögen über die Hauptfrage nach der wirklichen Ökonomie des Lichtenergieumsatzes keinerlei Auskunft zu geben, noch über den wesentlichen Gesichtspunkt des Zusammenhangs der Ökonomie mit der Lichtquantengröße.

Hierher gehören die Messungen der Herren Nichols und Merrit[3], welche die Änderung der relativen Ökonomie mit der erregenden Wellenlänge bei zwei fluoreszierenden Farbstoffen untersuchen und mit steigender Wellenlänge ansteigend finden. Der Anstieg ist dabei viel steiler als proportional der Wellenlänge.

---

[1] E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. S. 229. 1889.

[2] P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 469—473. 1903. Es wird hier die Gesamtenergie der erregenden Kathodenstrahlen mit der ausgesandten Lichtenergie verglichen.

[3] L. Nichols u. E. Merrit, Phys. Rev. 31. S. 386. 1910.

Zu nennen wären ferner 2 Arbeiten von Hrn. Wawilow.[1]) In der ersten wird die Abhängigkeit der relativen Ökonomie fluoreszierender Lösungen von der Wellenlänge untersucht und im Gegensatz zu den Hrrn. Nichols und Merritt Unabhängigkeit gefunden. Dies mag zum Teil darauf beruhen, daß bei der Untersuchung aus einem kontinuierlichen Spektrum durch Filter entnommene, relativ breite Spektralbezirke verwendet wurden, und dann die erregende Wellenlänge in einem unter solchen Umständen zu engen Bereich variiert wurde.

Auf dieser Untersuchung fußend, verwendet Hr. Wawilow in der zweiten der erwähnten Untersuchungen, wo es sich um Feststellung der absoluten Ökonomie handeln soll, weißes Licht zur Erregung und erhält so natürlich nur rohe und eigentlich willkürliche Mittelwerte, die über den Zusammenhang zwischen Ökonomie und Lichtquantengröße ebenfalls nichts auszusagen vermögen. Es werden Ökonomiewerte zwischen 0,1 und 0,8 angegeben.

Kurz nach Fertigstellung vorliegender Untersuchung erschien eine Arbeit der Hrrn. S. Valentiner und M. Rössiger[2]) „Über Ökonomie der Fluoreszenzstrahlung“, deren Ergebnis wiederum lediglich eine relative Ökonomiebestimmung ist. Außerdem fordert die Arbeit dadurch zu erheblicher Kritik heraus, daß die darin gefundene, eigentümliche Abhängigkeit der Ökonomie von der Konzentration der Lösung wohl als Hinweis darauf aufzufassen gewesen wäre, daß den Fluoreszenzvorgängen fremde Absorptionseffekte überlagert waren, die mit der Fluoreszenz nichts zu tun haben und daher aus den Ergebnissen hätten eliminiert werden müssen, um reine Versuche zu haben. Bestätigend hierfür erscheint (nach unseren Ergebnissen an Phosphoren), daß das Verhältnis der für die höchste verwendete Konzentration gefundenen Ökonomiewerte mit dem aus der Lichtquantengröße folgenden Verhältnis nahe übereinstimmt, was die Verfasser übrigens selbst gar nicht anmerken, während es für kleine Konzentrationen sich immer weiter davon entfernt. Was die Verfasser endlich als den

---

1) J. S. Wawilow, Phil. Mag. 43. S. 307. 1922 u. Ztschr. f. Phys. 22. S. 266. 1924.

2) S. Valentiner u. M. Rössiger, Sitzungsber. d. preuß. Akad., Phys.-math. Kl. 16. S. 210. 1924.

eigentlichen Sinn der **Stokesschen** Regel angesehen wissen möchten, scheint uns keine Vertiefung, sondern eher eine Verflachung des einfachen Sinns dieser Regel zu sein.

B. Theorie.

Der Ök ist von Hrn. **Lenard** in der erwähnten Weise bei Aufstellung der Differentialgleichung der Anklingung[1]) definiert worden, welche Gleichung alle Wirkungen von Licht auf einen Phosphor in umfassender Weise beschreibt. Sie wurde später von Hrn. **Lenard** unter scharfer Trennung der Begriffe der Ausleuchtung und der Tilgung vervollständigt aufgestellt[2]) und zwar in der Form

$$\text{(I)} \qquad d\,L = J\,d\,t\,\frac{1}{z\,d}\left\{1 - e^{-z\,d}\right\}\left[s\,p\,(L_d - L) - \mu L\right] - \frac{L}{\delta(\theta)}\,d\,t.$$

Darin bedeutet:

L die im Phosphor zur Zeit t vorhandene Lichtsumme,
L_d die maximale, auslöschungsfreie, also dem erregten Zustand aller d-Zentren entsprechende Lichtsumme (als Maß der Zahl der d-Zentren),
J die Intensität des in die Schicht eintretenden Lichts,
s die erregende Absorption[3]),
μ die Tilgung[4]),
z die Gesamtabsorption in der Phosphorschicht.[5]) Dieselbe setzt sich zusammen aus erregender Absorption der d- und m-Zentren, Absorption durch Ausleuchtung, durch Tilgung und Absorption im inaktiven Füllmaterial.
p den Ök,
d die Dicke der Phosphorschicht,
θ die Zentrentemperatur[6]),
$\delta(\theta)$ das reziprokische Mittel der Zentrendauern als Funktion der Temperatur.[7])

---

[1]) Lichtabs. S. 50ff.

[2]) P. **Lenard**, „Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht“, Heidelb. b. Winter 1917/18 (weiter zitiert als „Ausl.“) I. S. 26.

[3]) Lichtabs. S. 14.

[4]) Ausl. S. 27.

[5]) Über die Beziehungen der verschiedenen Absorptionen zueinander vgl. Lichtabs. S. 14, 28, 46 ff.

[6]) Vgl. Ausl. I. S. 28 f.

[7]) Über reziprokisches Mittel vgl. Lichtabs. S. 26.

Um den Gang der Untersuchung einfacher zu gestalten, wurden im Vorliegenden nur lang nachleuchtende Phosphore verwendet und auch hier solche mit unternormalem Metallgehalt bevorzugt, da bei diesen die Zentren langer Dauer relativ besser entwickelt sind, als bei solchen mit höherem Metallgehalt. Dabei wurden außerdem nur die Zentren längster Dauer benutzt, was durch Vorwärmen der Phosphorschicht erreicht werden kann. Damit hat man den Vorzug, das von der Ausleuchtung herrührende Glied

$$\frac{1}{J\cdot\delta_{(\Theta)}} \quad \text{gegen} \quad (\varepsilon p + \mu)$$

vernachlässigen zu können, was eine große Vereinfachung bedeutet, da die Zentrendauer experimentell nur schwer faßbar ist und auch das reziprokische Mittel, das an Stelle des eigentlich zu verwendenden arithmetischen Mittels hier gebraucht ist[1], um so mehr von diesem abweicht, je verschiedenere Dauern vorkommen.

Da nun bei den Versuchen

$$(L)_{t=0} = 0$$

ist, wird

$$\text{(II)} \qquad \left(\frac{dL}{dt}\right)_{t=0} = J\varepsilon p\, L_d \frac{1}{\varkappa d}\left\{1 - e^{-\varkappa d}\right\}.$$

Diese Gleichung ist von Hrn. **Lenard** zur Bestimmung des Ök verwendet worden.[2]

Da ferner

$$\frac{\frac{dL}{dt}}{J} = \frac{\frac{dL}{dJ}}{t}$$

ist, wird

$$\text{(II a)} \qquad \left(\frac{dL}{dJ}\right)_{J=0} = t\varepsilon p\, L_d \frac{1}{\varkappa d}\left\{1 - e^{-\varkappa d}\right\}.$$

Diese Gleichung soll in vorliegender Untersuchung als Ausgangspunkt für die Bestimmung des Ök dienen. Sie ist für unseren Fall geeigneter als die vorige, da wir, wie oben erwähnt, nur Zentren langer Dauer, die auch langsam anklingen, verwenden wollen, wofür also auch längere Erregungszeiten erforderlich sind. Es gewinnen hierdurch außerdem die meist kurzdauernden Zentren fremder Metalle weniger Einfluß, eine Gefahr, die allerdings auch durch die erwähnte Vorwärmung so gut wie beseitigt ist.

---

[1] Lichtabs. S. 27, Note 3.

[2] Lichtabs. S. 64.

Als Bestimmungsgleichung für den Ok haben wir also schließlich

$$p = \frac{1}{t}\left(\frac{d\,L}{d\,J}\right)_{J=0} \cdot \frac{1}{s\,L_a} \cdot z\,d \cdot \frac{1}{1 - e^{-zd}} \,. \tag{III}$$

C. Versuche.

Es wurden mehrere Wege erprobt, die zur Bestimmung des Ök erforderlichen Messungen möglichst einwandfrei und genau zu gestalten.[1] Die experimentellen Schwierigkeiten waren in jedem Fall nicht gering, was schon aus der Zahl und Art der in Gl. (III) (ebenso auch II) vorkommenden Größen ersichtlich sein kann. Ich habe schließlich das im folgenden eingehend zu erörternde Verfahren eingeschlagen, das die erforderlichen Messungen in möglichst günstiger Weise gruppierte und gut zum Ziele führte.

I. Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle diente hier eine Hg-Lampe, die in einem lichtdichten Kasten mit Schiebeverschluß V (Fig. 1) untergebracht war. Eine in etwas mehr als Brennweitenabstand von der Hg-Lampe angebrachte Linse L machte das Licht schwach konvergent. Lichtfilter dienten zum Aussondern der einzelnen Spektrallinien und zwar waren dies Farblösungen in Trögen aus Spiegelglasplatten. Die Filtertröge konnten in einer Führung verschoben werden, so daß nach Belieben durch Einschalten der Filtersätze F_1 oder F_2 eine beliebige Spektrallinie verfügbar wurde. Der photographische Verschluß Ph_1 diente zum zeitlich definierten Zulassen bzw. Abschneiden des Lichts. Vor ihm waren rotierende Sektoren R angebracht, die, durch einen kleinen Elektromotor angetrieben, zur meßbaren Schwächung der Lichtintensität dienten. Das Licht ging sodann durch eine Blende B_1, hinter der es auf die Phosphorschicht P traf, auf deren Aufstellung und Beschaffenheit weiter unten noch besonders eingegangen werden soll. Es folgte abermals eine Blende B_2 und darauf der photographische Verschluß Ph_2 der Zelle Z, die sich in einem licht- und luftdichten Zinkblechkasten befand, in dem durch Aufstellung von Schalen mit P_2O_5 für dauernde Trockenhaltung der Luft gesorgt war. Die Zelle war für diese Messungen an ein sehr empfindliches Quadrantelektrometer angeschlossen.[1])

---

[1] Vgl. darüber die Dissertation.

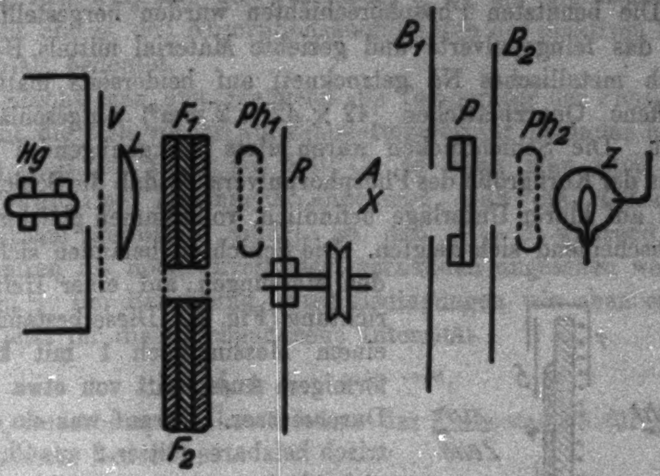


Fig. 1.

Von den Linien der Hg-Lampe gelangten 3 zur Verwendung, nämlich

365, 435, 546 $\mu\mu$,

von denen die beiden ersten zur Erregung verwendet wurden. Die zu ihrer Aussonderung verwendeten Filter finden sich in der folgenden Tab. 1.

Tabelle 1.

λ $\mu\mu$	Filter
365	Kupferoxydammonlösung (verd.) + V. U. V.-Glas + Kupfersulfatlösung + Phenosaphraninlösung[2])
435	Kupferoxydammonlösung (verd.) + V. U. V.-Glas + Kupfersulfatlösung + Äsculinlösung (verd.)[3])
546	Grünfilterscheibe (C. P. Goerz) + Äsculinlösung (verd.)

---

[1]) Durch besondere, sorgfältig durchgeführte Messungen war die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der lichtelektrischen Zelle bekannt. Näheres in der Dissertation.

[2]) Vgl. J. Eggert u. W. Noddack, Ztschr. f. Phys. 20. S. 301. 1923. Tab. 1.

[3]) Lichtabs. S. 67. Tab. IX.

Da eine Messung mehrere Stunden dauerte, kam es sehr darauf an, konstante Intensität der Hg-Lampe zu haben. Das Konstanthalten der Intensität wurde durch Anwendung eines kühlenden Luftstroms erreicht.[1])

Die benutzten Phosphorschichten wurden hergestellt, indem das feingepulverte und gesiebte Material mittels Benzol (durch metallisches Na getrocknet) auf beiderseits matt geschliffene Quarzplättchen (42 × 42 × 2 mm³) aufgeschlämmt wurde. Die Schichtdicken waren stets ein genügendes Vielfaches der Korngröße des Phosphorpulvers, so daß die Schichten, wenn auf klarer Unterlage befindlich, vollkommen gleichmäßig durchscheinend sich zeigten. Die Schichten befanden sich bei den Messungen auf einer Heizvorrichtung (Fig. 2). Diese bestand aus einem Messingblech 1 mit kreisförmigem Ausschnitt von etwa 1 cm Durchmesser. Darauf war ein elektrisch heizbares Gitter 2 aus Chromnickeldraht aufgespannt, das gegen das Blech 1 durch Glimmer isoliert war. In die gebogenen Ränder des Blechs 1 konnte das Quarzplättchen 3 mit der Phosphorschicht 4 eingeschoben und darüber ein dünnes Messingblech 5 mit rechteckigem Ausschnitt gedeckt werden. Das letztere hat den Zweck, zu verhindern, daß von dem in der Pfeilrichtung auftreffenden Licht ein Teil auf der anderen Seite austreten kann, ohne die Phosphorschicht durchsetzt zu haben.

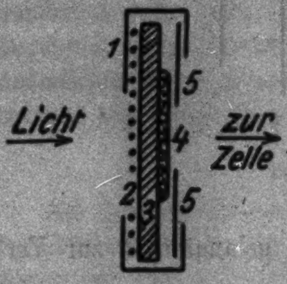


Fig. 2.

Die Heizvorrichtung wurde durch Schmelzen geeigneter Substanzen mit bekanntem Schmelzpunkt geeicht.[2])

II. Messungen.

1. Theorie der Messungen (vgl. Gl. III).

a) *Bestimmung von* $s\,L_d$

Als Grundlage der Bestimmung von $s\,L_d$ dient folgende Überlegung:

Setzt man eine vorher vollkommen ausgelöschte Phosphorschicht der Dicke d erregendem Licht der Intensität J_0 aus, so ist die bei Beginn der Belichtung durch die Schicht durchgelassene Lichtintensität gegeben durch die Gleichung:

---

[1]) Näheres in der Dissertation.

[2]) Vgl. hierzu „Ausl.“ II. S. 10.

$$J_1 = J_0\, e^{-\varkappa d} = J_0\, e^{-\varepsilon L_d - \varepsilon_m L_m - \varphi_1 d}, \tag{a}$$

wobei sich εL_d auf die *d*-Zentren, $\varepsilon_m L_m$ auf die *m*-Zentren bezieht und φ_1 den Absorptionskoeffizienten des inaktiven Füllmaterials bedeutet.

Erhöht man nun genügend die Temperatur der Phosphorschicht, die sich vorher auf Zimmertemperatur befunden haben möge (z. B. für CaBi auf 550° C), so kann man nach Hrn. **Kuppenheims** Messungen annehmen, daß die *d*-Zentren unwirksam geworden sind¹), so daß $L_d = 0$ während die *m*-Zentren als noch unverändert vorhanden angesehen werden dürfen.²) Bei Belichtung unter Bedingungen wie oben ergibt sich jetzt für die durchgelassene Intensität

$$J_2 = J_0\, e^{-\varepsilon_m L_m - \varphi_2 d}, \tag{b}$$

wo φ_2 den Absorptionskoeffizienten des Füllmaterials für diese Temperatur bedeutet.

Dann ist also

$$\log \operatorname{nat} \left(\frac{J_2}{J_1}\right) = \varepsilon L_d - (\varphi_2 - \varphi_1)\, d\,. \tag{1}$$

Machen wir nun dieselbe Überlegung, indem wir nichterregendes Licht zur Belichtung verwenden, so ist, wenn i_0 die Intensität des auffallenden Lichts bedeutet, die durchgelassene Intensität gegeben durch

$$i_1 = i_0\, e^{-\varphi_1 d} \tag{c}$$

für die untere Temperatur und

$$i_2 = i_0\, e^{-\varphi_2 d} \tag{d}$$

für die obere Temperatur. Besondere Zentrenwirkungen machen sich hier nicht geltend, da es sich um unerregten Phosphor handelt und ausleuchtende Wirkung nur beim erregten Phosphor vorhanden ist.³)

---

1) H. **Kuppenheim**, Ann. d. Phys. 70. S. 107. 1923. Fig. 7. Vgl. auch Lichtabs. S. 62 oben.

2) H. **Kuppenheim**, a. a. O., S. 107. Tab. 12.

3) Vgl. P. **Lenard**, Verhandl. d. naturhist.-med. Vereins in Heidelberg. 10. 1909. S. 17 und „Ausl.“.

Dabei ist angenommen, daß die Temperatur*abhängigkeit* von φ nicht Funktion der Wellenlänge ist. Dann ist

$$\text{(2)} \qquad \log.\,\text{nat.}\left(\frac{i_1}{i_2}\right) = (\varphi_2 - \varphi_1)\, d\,.$$

Durch Kombination der Gleichungen (1) und (2) ergibt sich also

$$\text{(IV)} \qquad \varepsilon\, L_d = \log\text{nat}\left(\frac{J_2}{J_1} \cdot \frac{i_1}{i_2}\right)\cdot$$

Durch Einführung des Vergleichs mit nichterregendem Licht wird, wie man sieht, jeder Einfluß der Temperaturerhöhung, der sich nicht auf die Phosphoreszenzzentren bezieht, aus der Betrachtung eliminiert. Ebenso könnte sich ein Einfluß der Wellenlängenänderung nur dann bemerkbar machen, wenn dieser Einfluß zugleich Temperaturfunktion ist. Besondere Messungen zeigten, daß derartige Einflüsse nicht in merklichem Betrag existierten.

b) *Lichtsummen-, Intensitäts- und Absorptionsmessungen.*

Es war zuerst geplant, die Lichtsumme der Phosphorschicht in Abhängigkeit von der erregenden Intensität zu messen, deren Variation durch die rotierenden Sektoren bewirkt werden konnte. Nun bedeutet in der Differentialgleichung der Anklingung, wie auch Hr. Lenard[1]) bereits hervorgehoben hat, J nicht einfach die auf die Phosphorschicht auftreffende Intensität, sondern die in die Schicht eintretende Intensität, also die auftreffende vermindert um den reflektierten Teil.

Dies kommt für die Messung nur dann nicht in Betracht, wenn an der Schichtgrenze keine optische Unstetigkeit besteht, nach Hrn. Lenards Überlegungen[2]) also insbesondere dann wenn das Licht aus einem Medium von nahe gleicher Trübung kommend auf die Schicht auftrifft. Dies war der Grund, warum die Quarzplättchen matt geschliffen wurden, denn dann konnte die Annahme gleicher Trübung gemacht werden, wodurch die Messung sehr vereinfacht wurde.

---

[1]) Lichtabs. S. 51.

[2]) Lichtabs. S. 6f.; auch „Quantitatives über Kathodenstrahlen", Neuherausgabe Heidelberg 1925. Anwendung des Schutzringprinzips war bei der im Verhältnis zur Flächenausdehnung unserer Schichten sehr geringen Dicke derselben nicht erforderlich; doch dient die Blende 5 in Fig. 2 in gewissem Maße dem Schutzringprinzip.

Es erweist sich nun aber die Bestimmung der auf die Schicht während der Lichtsummenerregung auftreffenden Intensität als überflüssig, wenn man in Gl. (III) die der Messung direkt zugänglichen Größen einführt. Dies sei der Zweck der folgenden Betrachtung.

Wir müssen zunächst die Verteilung der Lichtsumme innerhalb der Schicht untersuchen, um einen Zusammenhang zwischen dem in der Zelle gemessenen Teil der Lichtsumme und der wirklich vorhandenen zu finden.

Wir denken uns ein Koordinatensystem so gelegt, daß die x-Achse senkrecht zur Fläche der Phosphorschicht zeigt, der Anfangspunkt in der Schichtgrenze liegt, wo das erregende Licht auftrifft und die positive Richtung der x-Achse mit der Richtung dieses Lichts übereinstimmt. Bei $x = d$ ist dann die zweite Schichtgrenze.

Ist die auftreffende Intensität J_0, so ist sie nach Eindringen in die Schicht in der Tiefe x

$$J_x = J_0 e^{-\varkappa_0 x},$$

wo $\varkappa_0$ das gesamte Absorptionsvermögen des Phosphormaterials für erregendes Licht bedeutet und die austretende Intensität ist gegeben durch

$$J_1 = J_0 e^{-\varkappa_0 d}. \tag{1}$$

Wir wollen nun die Lichtsumme betrachten und zunächst annehmen, daß alle Teile der Schicht gleichmäßig erregt seien, und zwar so, wie das zuerst vom erregenden Licht getroffene Schichtelement ($x = 0$). Ist dann die gesamte vorhandene Lichtsumme l_0, so ist der Lichtsummeninhalt dieses Schichtelements:

$$l_0 \frac{dx}{d}.$$

Nun tritt aber bei kleinen erregenden Intensitäten und kleinen Erregungszeiten keine gleichmäßige Durcherregung der Schicht ein, es ist hier vielmehr die Annahme am Platze, daß in jedem Schichtelement dx der Schicht die dort aufgespeicherte Lichtsumme proportional ist der noch zu dieser Tiefe dringenden Intensität erregenden Lichtes.

Dann ist also der Inhalt eines Elements in der Tiefe x

$$\frac{l_0}{d} dx e^{-\varkappa_0 x} \tag{2}$$

und die gesamte vorhandene Lichtsumme

$$\text{(b)} \qquad L_0 = \frac{l_0}{d}\int_0^d e^{-\varkappa_0 x}\,dx = l_0\,\frac{1-e^{-\varkappa_0 d}}{\varkappa_0 d}\,.$$

Wird nun die Lichtsumme ausgetrieben und betrachten wir den an der Schichtgrenze $x = d$ austretenden Teil derselben, so muß das Licht jedes Elements einen Teil der Schicht durchsetzen, unterliegt also der Absorption und zwar wird das Licht der am stärksten erregten Schichtelemente am meisten geschwächt, da es den längsten Weg innerhalb der Schicht zurückzulegen hat. Auch diese Absorption verläuft natürlich nach einem Exponentialgesetz, aber wir haben dabei zu beachten, daß im allgemeinen das Absorptionsvermögen des Phosphors für erregendes Licht ($\varkappa_0$) ein anderes ist, als für Eigenlicht ($\varkappa_1$). Es gelangt also von dem Schichtelement mit der Abszisse x der Betrag

$$\frac{1}{2}\,\frac{l_0}{d}\,dx\,e^{-\varkappa_0 x}\,e^{\varkappa_1 (x-d)}$$

bei $x = d$ zum Austritt aus der Schicht. Der gesamte dort austretende Lichtsummenbetrag ist also

$$L = \frac{1}{2}\,\frac{l_0}{d}\,e^{-\varkappa_1 d}\int_0^d e^{-(\varkappa_0-\varkappa_1)x}\,dx = \frac{l_0}{2}\,\frac{1}{(\varkappa_0-\varkappa_1)\,d}\,\frac{1-e^{-(\varkappa_0-\varkappa_1)d}}{e^{\varkappa_1 d}}\,,$$

oder nach (b)

$$\text{(3)} \qquad L = \frac{L_0}{2}\,\frac{\varkappa_0 d}{(\varkappa_0-\varkappa_1)\,d}\cdot\frac{1}{e^{\varkappa_1 d}}\cdot\frac{1-e^{-(\varkappa_0-\varkappa_1)d}}{1-e^{-\varkappa_0 d}}\,,$$

woraus umgekehrt folgt:

$$\text{(4)} \qquad L_0 = 2\,L\,\frac{(\varkappa_0-\varkappa_1)\,d}{\varkappa_0 d}\,e^{\varkappa_1 d}\,\frac{1-e^{-\varkappa_0 d}}{1-e^{-(\varkappa_0-\varkappa_1)d}}\,.$$

Nun können wir in Gl. (III) wegen der Proportionalität von Lichtsumme und erregender Intensität für kleine erregende Intensitäten und kleine Erregungszeiten an Stelle des Differentialquotienten $\left(\frac{dL}{dJ}\right)_{J=0}$ den Quotienten $\left(\frac{L_0}{J_0}\right)$ setzen. L_0 und J_0 ersetzen wir aber nach Gl. (1) und (4) und erhalten so nach einigen Umformungen

$$\text{(V)} \qquad p = \frac{2}{t}\left(\frac{L}{J_1}\right)\frac{1}{\varepsilon L_d}\,\frac{(\varkappa_0-\varkappa_1)\,d}{e^{(\varkappa_0-\varkappa_1)d}-1}\,.$$

Diese Gleichung wird zur Bestimmung des Ök verwendet.

Es wird dabei zuerst $s L_a$ bestimmt. Die Art der Messung geht im wesentlichen aus den in Abschnitt II 1 a) behandelten Gedankengängen hervor. Einzelheiten dazu, wie auch zu den anderen Teilen der Messungen, sollen weiter unten an einem Beispiel noch besprochen werden.

Es folgt dann die Bestimmung von

$$\frac{2}{t}\left(\frac{L}{J_1}\right).$$

Diese erfolgt, indem man die Phosphorschicht bei einer Temperatur, bei der nur noch die Zentren langer Dauer als vorhanden anzusehen sind, während einer gemessenen Zeit t erregend belichtet, von Schluß der Erregung an die Lichtsumme L mißt und außerdem die bei Beginn der Erregung durch die Schicht durchgelassene Intensität J_1 bestimmt.

Das letzte Glied in Gleichung (V)

$$\gamma = \frac{(z_0 - z_1)\, d}{e^{(z_0 - z_1)\, d} - 1}$$

wird bestimmt, indem man sowohl für erregendes Licht als auch für Bandenlicht jeweils die auffallende und die durchgelassene Intensität mißt, daraus nach der Gleichung

$$e^{z\, d} = \log \operatorname{nat}\left(\frac{J_0}{J_1}\right),$$

$$z_0\, d \text{ und } z_1\, d$$

und als ihre Differenz $(z_0 - z_1)\, d$ berechnet. Es werden dabei zuerst die durchgelassenen Intensitäten, und dann, nachdem die Schicht vom Quarzplättchen entfernt ist, die auffallende Intensität bestimmt, wobei unter besonderen, später (vgl. f. Seite) zu besprechenden Voraussetzungen, unserer Annahme gleicher Trübung für Quarzplättchen und Phosphorschicht entsprechend, die aus dem Quarzplättchen austretende Intensität direkt als auffallende in Rechnung gesetzt werden darf.

Es war nun für diese Messungen eine Lichtquelle erforderlich, die das Eigenlicht des Phosphors in möglichst guter Nachahmung liefert.[1])

---

[1]) Vgl. P. Lenard u. W. Hausser, Heidelbg. Akad. 1913. S. 5f.

Hierzu wurde eine Glühbirne von 4000 HK verwendet, aus deren Gesamtlicht mit Hilfe geeignet gewählter Filtersätze die betreffenden Spektralgebiete ausgesondert wurden. Sie war so aufgestellt (vgl. Fig. 1), daß ihr Licht den Strahlengang des von der Hg-Lampe kommenden Lichts bei Punkt *A* senkrecht traf, wo es dann durch einen unter 45° zur Strahlenrichtung geneigten Spiegel auf die Phosphorschicht reflektiert wurde.

Für die bei unseren Messungen vorkommenden Lichtsummen- und Intensitätsbestimmungen ist es wesentlich, den Zusammenhang zwischen den jeweils in der Zelle zur Wirkung gelangenden und den wirklich aus der Phosphorschicht bzw. dem Quarzplättchen auf der der Zelle zugewandten Seite austretenden Energiebeträgen zu kennen.

Es war nun zuerst geplant gewesen, unter gewissen Annahmen über die räumliche Intensitätsverteilung mit Rücksicht auf die geometrischen Verhältnisse der Anordnung (z. B. Abstand der Phosphorschicht von der lichtempfindlichen Schicht der Zelle, Blendengrößen u. dgl.) solche Zusammenhänge zu finden. Aber damit wäre ein ziemlich hohes Maß von Unsicherheit in die Messungen gekommen.

Dem gegenüber bedeutet es eine große Verbesserung und Vereinfachung, wenn wir annehmen dürfen, daß in allen Fällen gleiche räumliche Intensitätsverteilung herrscht. Denn dann ist eine Kenntnis der geometrischen Verhältnisse der in Frage kommenden Teile unserer Versuchsanordnung nicht erforderlich, sondern es ist nur nötig, sie konstant zu halten. Es können dann die Elektrometerausschläge direkt als Maß der auf dieser Seite der Phosphorschicht austretenden Lichtenergie angesehen werden.

Es kommt also zunächst darauf an, das erregende Licht schon vor Auftreffen auf die Phosphorschicht so stark diffus zu machen, daß die Anwesenheit oder Abwesenheit der Phosphorschicht keinen merklichen Einfluß auf die räumliche Intensitätsverteilung mehr hat; das matte Quarzplättchen, das die Schicht trägt, genügt hierzu nicht, wie Versuche zeigten, und es wurden daher besondere Versuche angestellt, die die Zerstreuung des Lichts näher untersuchten.

Hierfür wurden Schichten aus CaO verwendet, um die besonderen Zentrenwirkungen, die hier gestört hätten, zu vermeiden. Die Versuchsanordnung war dabei die folgende (Fig. 3):

Es wurde in den Strahlengang des Lichts, bevor dasselbe die eigentliche Meßschicht I traf, die sich auf dem Quarzplättchen 1 befand, eine ebenfalls auf Quarzplättchen 2 geschlämmte Schicht II eingeschaltet, die den Zweck hatte, das Licht stark diffus zu machen, und zwar mußten die beiden Schichten I und II möglichst dicht beieinander sein, was dadurch erreicht wurde, daß das die Schicht II tragende Plättchen auf der Rückseite des zur Heizvorrichtung gehörenden Messingblechs festgeklemmt wurde (vgl. Fig. 2), so daß sich zwischen den beiden Quarzplättchen nur die durch die gestrichelte Linie 3 in Fig. 3 angedeuteten Teile der Heizvorrichtung befanden.

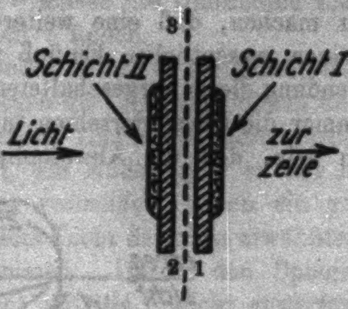


Fig. 3 (schemat.).

Es wurde nun jeweils die in die Zelle gelangende Intensität gemessen, einerseits ohne Schicht II mit und ohne Schicht I, andererseits mit Schicht II mit und ohne Schicht I, wobei auch mit einer die Schicht II an Dicke erheblich übertreffenden, zerstreuenden Schicht II gemessen wurde für dieselbe Schicht I, um zu sehen, inwieweit ein Wachsen der Schichtdicke II noch von Einfluß wäre.

Das Ergebnis zeigt Tab. 2, wo die zweite Spalte die Elektrometerausschläge pro Sekunde, die dritte Spalte das jeweils als

$$\log \operatorname{nat} \left(\frac{J_0}{J_1}\right)$$

berechnete $z d$ enthält. Daß die Schicht II′ dicker ist als Schicht II, geht aus den in der zweiten Spalte der Tab. 1 enthaltenen Werten der von den betreffenden Schichten durchgelassenen Lichtintensitäten hervor. Man sieht, daß die Schicht II′ das Licht viel stärker schwächte als Schicht II.

Das Meßlicht wurde in dem jeweils erforderlichen Maße geschwächt, um gut meßbare Ausschläge zu erhalten. Die Genauigkeit beträgt etwa 0,7 Proz.

Tabelle 2.

	Intensität scal/sec	$\varkappa d$
ohne Schicht II	$J_1 = 3{,}70$ $J_0 = 1375$	5,91
mit Schicht II	$J_1 = 2{,}78$ $J_0 = 12{,}22$	1,48
mit Schicht II′	$J_1 = 0{,}98_5$ $J_0 = 4{,}29_0$	1,47

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß schon die Vorschaltung der Schicht II genügte, um das Licht so stark diffus zu machen, daß eine weitere Vergrößerung der Schichtdicke keinen wesentlichen Einfluß mehr hat, doch wurde bei Anwendung dieser vorgeschalteten Schichten für spätere Messungen immer die Dicke derselben möglichst groß gewählt, um sicher zu sein, daß die Abwesenheit der Schicht I (Phosphor) die räumliche Intensitätsverteilung nicht merklich änderte. Kleine, etwa doch noch vorhandene Abweichungen heben sich bei der Berechnung von γ, wofür diese Frage in Betracht kommt, zum größten Teile wieder heraus.

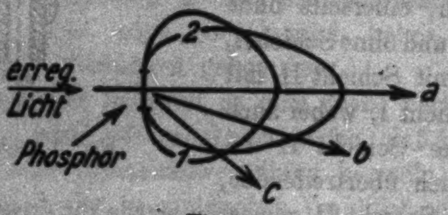


Fig. 4.

Damit ist gezeigt, daß bei Vorschaltung solcher lichtzerstreuenden Schichten bei der Bestimmung von γ die geometrischen Verhältnisse der Anordnung keine Rolle spielen und ihre Kenntnis daher nicht erforderlich ist.

Es ist nun noch die andere eingeführte Annahme zu untersuchen, nämlich daß für die Lichtsummenemission der Phosphorschicht die gleiche räumliche Intensitätsverteilung besteht, wie für das von der Schicht durchgelassene Licht.

Denken wir uns (Fig. 4) die Intensitätsverteilung der Lichtsummenemission durch die Kurve 1 dargestellt und die des durchgelassenen Lichts durch die Kurve 2, wobei auf jeder Richtung vom Mittelpunkt der Phosphorschicht aus die in dieser Richtung gestrahlte Intensität aufgetragen ist, so ist es möglich, daß die direkte Fortpflanzungsrichtung des auffallenden Lichts für das durchgegangene Licht bevorzugte Richtung ist gegenüber den Verhältnissen bei Emission des Phosphoreszenzlichts.

Dies ist experimentell prüfbar, indem man die Öffnung der Zelle in verschiedenen Lagen gegen die Schicht bringt, so daß einmal die Richtung *a*, einmal *b* und einmal *c* nach der Zellöffnung zeigt. Für die in der Figur dargestellten Verhältnisse müßte man dann ein Wachsen des Quotienten L/J_1 beim Übergang von *a* nach *b* nach *c* finden.

Bei der Ausführung des Versuchs wurde so verfahren, daß die Zelle an ihrem Platz blieb, dagegen die Lage der Schicht und mit ihr die Richtung des einfallenden Lichts geändert wurde. Das erregende Licht wurde dabei, um Änderungen an der in Fig. 1 dargestellten Anordnung zu vermeiden, durch ein geeignetes Farbfilter (V. U. V.-Glas) dem Licht der oben erwähnten 4000-kerzigen Glühlampe entnommen. Durch den Spiegel wurde das Licht immer senkrecht auf die Schicht geworfen.

Systematische Änderungen des Quotienten L/J_1 konnten dabei nicht gefunden werden. Die Resultate einer solchen Meßreihe finden sich in Tab. 3. Es waren dabei dünne lichtzerstreuende Schichten vorgeschaltet.

Tabelle 3.

Winkel	Intensität (scal/sec)	Lichtsumme (scal)	L/J_1
0°	3,47	125,2	36,0
etwa 10°	$1{,}91_5$	69,7	36,4
„ 20°	$1{,}21_5$	42,5	35,0
„ 35°	$0{,}56_5$	20,3	36,0
„ 45°	$0{,}35_5$	12,0	34,6

Diese Messungen sind als genügender Nachweis der zu prüfenden Annahme zu betrachten.

Von größter Bedeutung für unsere Untersuchung ist ferner die Prüfung der oben (S. 391) eingeführten Annahme über die Verteilung der Lichtsumme innerhalb der Phosphorschicht. Nun liegt eine solche Prüfung schon in der Anwendung der

Gleichung (V) für genügend variierte Messungen; denn da p, der Ök, selbstverständlich von der Schichtdicke unabhängig sein muß, muß auch die rechte Seite von Gleichung (V) unabhängig davon sein, worin eine Kontrolle der Annahme enthalten ist. Berechnet man p aus den Meßergebnissen mit verschiedenen Schichtdicken und erhält man immer denselben Wert, so kann dies nur der Fall sein, wenn unsere Annahme zutreffend ist.

Nun erhält aber die rechte Seite von Gleichung (V) die Größe $s L_d$, deren Bestimmung aus später zu erörternden Gründen am schwierigsten und am wenigsten von Fehlern frei ist, besonders für die dünnen Schichten, die wir hier deshalb verwenden, weil wir die Prüfung unserer Annahme über möglichst weite Grenzen erstrecken wollen. Es ist daher wünschenswert, diese Prüfung frei von diesen Ungenauigkeiten zu haben.

Nun ist $s L_d$ der Schichtdicke proportional und ebenso $(z_0 - z_1) d$, also muß $\frac{(z_0 - z_1) d}{s L_d}$ unabhängig von der Schichtdicke sein. Dann muß aber auch das noch übrige der rechten Seite von Gleichung (V), nämlich

$$K = \frac{2}{t} \left(\frac{L}{J_1}\right) \frac{1}{e^{(z_0 - z_1) d} - 1}$$

unabhängig sein von der Schichtdicke. Diesen Ausdruck, der nur Größen enthält, die sich mit durchaus ausreichender Genauigkeit bestimmen lassen, verwenden wir nun zur Kontrolle unserer Annahme. Er muß für jede Bande bei gleichbleibender erregender Wellenlänge stets denselben Wert haben, unabhängig von allen übrigen Versuchsbedingungen (z. B. erregende Intensität, Erregungszeit, Schichtdicke, Schichtgröße, Abstände usw.), so lange wir in den Grenzen bleiben, für die die zu prüfende Annahme aufgestellt ist und innerhalb deren auch sonst unsere Gleichung (V) für den Ok gilt.

Die Größe K wurde bei allen Messungen besonders berechnet. Man findet sie in den weiter unten folgenden Zusammenstellungen der Meßergebnisse (Tab. 12). Die zu prüfende Annahme und Gleichung (V) konnten dabei überall nur bestätigt gefunden werden.

Nun ist für unsere Messungen des Ök die Schichtdicke nur innerhalb gewisser Grenzen variabel. Für sehr dicke

Schichten bereitet nämlich einerseits die Herstellung brauchbarer Schichten Schwierigkeiten, andererseits sind dann die Intensitätsmessungen nicht mehr genügend genau durchführbar, weil infolge der großen Unterschiede zwischen durchgelassener und auffallender Intensität die Ausschläge am Elektrometer zu verschieden werden. Für sehr dünne Schichten aber ist die Bestimmung von $s\,L_d$ zu unsicher, um noch Verwendung finden zu können (vgl. S. 401). Es wurden daher zur Kontrolle unserer Annahme über die Lichtsummenverteilung innerhalb der Schicht besondere Messungen gemacht, bei denen dann dünne Schichten angewendet werden konnten, obwohl auch hier äußerste Sorgfalt erforderlich ist, um das als Differenz zu bestimmende $(z_0 - z_1)\,d$ genügend genau zu haben. Es wurde daher ZnCu α bei Erregung mit 365 $\mu\mu$ angewendet, bei dem wegen seiner außerordentlich starken erregenden Absorption in *d*- und *m*-Zentren $(z_0 - z_1)\,d$ auch noch für dünne Schichten genügend groß und daher gut feststellbar ist. Ergebnisse solcher Messungen finden sich in Tab. 4.

Tabelle 4.

1 sec	2 L_{scal}	3 $J_{1\,\text{scal/sec}}$	4 $\frac{2}{t}\left(\frac{L}{J_1}\right)$	5 $z_0\,d$	6 $z_1\,d$	7 $(z_0-z_1)\,d$	8 $e^{(z_0-z_1)\,d}$	9 K	10 $z_1\,d$ relativ	11 $(z_0-z_1)\,d$ relativ
80	29,1	4,86	$0{,}149_5$	0,570	0,287	0,283	1,326	0,460	0,366	0,360
—	31,1	4,01	0,194	0,719	0,355	0,364	1,439	0,442	0,453	0,463
—	31,8	$3{,}54_5$	$0{,}224_5$	0,802	0,401	0,401	1,493	0,456	0,511	0,510
—	33,5	$3{,}54_6$	$0{,}236_5$	0,849	0,432	0,417	1,517	0,458	0,551	0,531
—	37,5	2,69	$0{,}348_5$	1,158	0,581	0,577	1,780	0,447	0,741	0,734
—	41,6	$2{,}49_5$	$0{,}416_5$	1,276	0,632	0,644	1,903	0,461	0,806	0,819
—	48,3	$2{,}23_5$	0,540	1,570	0,784	0,786	2,194	0,452	1	1

Die Größen $z_0\,d$ und $z_1\,d$ (Spalte 5 und 6) geben ein gutes Maß der relativen Schichtdicke, da ihre Bestimmung sehr genau durchführbar ist. Spalte 10 enthält nochmals die Werte von $z_1\,d$ als Maß der Schichtdicke, bezogen auf die dickste Schicht als Einheit und Spalte 11 die ebenso berechneten Relativwerte von $(z_0 - z_1)\,d$, wobei es sich zeigt, daß auch unsere Werte von $(z_0 - z_1)\,d$ überall als gut proportional der Schichtdicke gefunden wurden. Es sind keinerlei systematische Abweichungen von K bemerkbar, was auf die Berechtigung der zu prüfenden Annahme zu schließen gestattet.

2. Ergebnisse.

Zur Verwendung bei den Messungen kamen die Banden

CaBi α, ZnCu α, CaCu α,

jede für Erregung mit 435 $\mu\mu$ und mit 365 $\mu\mu$, so daß sich im ganzen 6 Werte des Ök bestimmen ließen.

a) *Besprechung des Gangs einer Messung.*

Wir wollen den Hergang einer solchen Messung von p, deren grundlegende Gedankengänge wir bisher betrachtet haben, nun an einem Beispiel betrachten.

Hierzu nehmen wir den Fall:

ZnCu α erregt mit 365 $\mu\mu$.

α) Bestimmung von $s\,L_4$ (vgl. Gl. IV).

Die auf der Heizvorrichtung vor der Zellöffnung befindliche Schicht wird zunächst vollkommen ausgelöscht und darauf, nach genügender Abkühlung, wieder auf 100° C geheizt. Sodann wird die durchgelassene Intensität bei Belichtung mit der grünen Hg-Linie 546 $\mu\mu$ bestimmt (i_1), indem während einer durch Metronomschlag gemessenen Zeit Licht durch die Schicht in die Zelle geschickt wird.

Da dieses Licht nicht erregend wirkt, befindet sich der Phosphor auch nach der Messung noch im unerregten Zustand. Es kann also sofort bei bleibender Temperatur zur Bestimmung von J_1, der durchgelassenen Intensität erregenden Lichts der Wellenlänge 365 $\mu\mu$, übergegangen werden. Bei dieser Messung darf die Belichtungsdauer nicht zu groß gewählt werden, damit die Erregung des Phosphors vernachlässigt werden kann. Im allgemeinen durfte daher diese Messung auch nicht mehr als 3—4 mal hintereinander ausgeführt werden, da sich sonst ein deutlicher, der wachsenden Erregung des Phosphors entsprechender Gang (Vergrößerung der durchgelassenen Intensität) bemerkbar machte.

Nach Beendigung dieser Beobachtungen wird die Schicht dann auf 280° C[1]) weiter geheizt und in der gleichen Weise bei dieser Temperatur zuerst für 365 $\mu\mu$ und dann für 546 $\mu\mu$ die durchgelassene Intensität gemessen.

---

[1]) Über die Bestimmung dieser Temp. vgl. δ.

Hier sei bemerkt, daß für höhere Temperaturen, wie sie z. B. bei CaBi α angewendet werden müssen (550° C), die Strahlung der Heizvorrichtung bereits eine sehr merkliche Wirkung in der Zelle hervorbringt, so daß außer einer etwa 1 cm dicken Spiegelglasplatte noch passende Filter vor die Zelle gesetzt wurden, die Rot und Ultrarot absorbierten, wodurch der durch die Strahlung der Heizvorrichtung entstehende Gang stark vermindert werden konnte.

Bei der Bestimmung von εL_d ist es notwendig, die Meßgenauigkeit auf das höchste erreichbare Maß zu steigern, da die erregende Absorption, wie auch bereits Hr. Lenard[1]) gezeigt hat, gering ist im Vergleich zu den andern Absorptionen, und zwar kommt dies besonders für CaBi α und CaCu α in Betracht, bei denen wegen ihres geringen Metallgehalts die Absorption im inaktiven Füllmaterial den Hauptteil der Gesamtabsorption ausmacht. Es ist dann der Wert von $\frac{J_2}{J_1} \cdot \frac{i_1}{i_2}$ nur wenig > 1, in welchem Bereich der Logarithmus gegen kleine Änderungen im Numerus sehr empfindlich ist, wodurch trotz der tatsächlich erreichten Meßgenauigkeit von 0,4 bis 0,8 Proz. eine höhere Genauigkeit als 3 bis 6 Proz. in der Bestimmung von εL_d nicht erreicht werden konnte.

β) Bestimmung von $\frac{2}{t}\left(\frac{L}{J_1}\right)$.

Zuerst wurde auf der Rückseite der Heizvorrichtung eine lichtzerstreuende CaO-Schicht auf Quarzplättchen befestigt (vgl. S. 394f.), um gleiche räumliche Intensitätsverteilung zu gewährleisten.

Sodann wurde die bei Beginn der Erregung durchgelassene Intensität gemessen, in derselben Weise wie bei den Intensitätsmessungen unter α. Nachdem dann die Schicht wieder ausgelöscht und wieder auf 100° C gebracht war, wurde der Phosphor während einer gemessenen Zeit t erregt und dann von Schluß der Erregung an die aufgespeicherte Lichtsumme in der Zelle gemessen, indem sie in etwa 2 Minuten durch allmähliches Erhitzen ausgetrieben wurde.

Es muß bei diesen Messungen darauf gesehen werden, daß man mit erregender Intensität und Erregungszeit immer in dem Bereich bleibt, wo die Lichtsumme beiden proportional ist, also müssen einerseits kleine Intensitäten und Erregungszeiten gewählt werden, andererseits ist es aber wünschenswert, um gut meßbare Ausschläge am Elektrometer zu bekommen, Erregungszeit und Intensität groß wählen zu können. Es gelang immer in befriedigender Weise, in den hierdurch gegebenen Grenzen genügenden Spielraum zu finden, innerhalb dessen der Wert von $\frac{2}{t}\left(\frac{L}{J_1}\right)$ unabhängig von t und J_1 ist.

---

[1]) Vgl. Lichtabs. S. 41 u. 49. Tab. 7.

Ehe wir jedoch an die Berechnung dieses Wertes herantreten können, müssen wir L und J_1 auf Grund der Empfindlichkeitskurve der Zelle auf gleiches Energiemaß reduzieren. Wir bestimmen den Empfindlichkeitsfaktor, worunter wir die Zahl verstehen, mit der wir die gemessene Lichtsumme multiplizieren bzw. die gemessene Intensität dividieren müssen, um beide auf gleiches Energiemaß bezogen zu haben. Es ist dies also der Quotient aus der Empfindlichkeit für die erregende, dividiert durch die Empfindlichkeit für die emittierte Wellenlänge. Da die Emission aber bandenhaft erfolgt, muß erst bestimmt werden, welche Wellenlänge hier als emittierte eingesetzt werden soll. Diese muß so gewählt sein, daß der rechts von ihr liegende Teil der Bande die gleiche Wirkung in der Zelle hervorbringt, wie der links gelegene. Es muß also bereits hier die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Zelle in Betracht gezogen werden.

Die Ermittlung geschah jeweils auf folgendem Weg (Fig. 5). Es möge die Kurve I die spektrale Intensitätsverteilung der Bandenemission (ZnCu α) darstellen, die wir dabei als symmetrisch zur Wellenlänge des Bandenmaximums (515 $\mu\mu$) annehmen, was den wirklichen Verhältnissen sehr nahe kommt¹) und für unsere Zwecke vollkommen genügt, da es sich nur um eine kleine Korrektion handelt. Die Ordinaten sind dabei in willkürlichen Einheiten angegeben. Kurve II ist ein Stück der Empfindlichkeitskurve der Zelle.

Die Produkte der zu gleichen Abszissen gehörigen Ordinaten von I und II liefern die Kurve III, die uns also die von den einzelnen Bandenteilen herrührenden Wirkungen auf die Zelle darstellt. Die Schwerpunktsabszisse der von dieser

---

1) Vgl. P. Borrissow, Ann. d. Phys. 42. S. 1321. 1913.

Kurve III und der λ-Achse umschlossenen Fläche ist die gesuchte Wellenlänge.

Sie wurde durch Wägungen an der aus starkem Papier geschnittenen Fläche auf einer feinen Wage ermittelt.

Nun ist noch zu beachten, daß während der Bestrahlung mit erregendem Licht der Phosphor sein *m*-Licht emittiert, was bei den Intensitätsmessungen von Einfluß sein kann, wenn dieses Licht zugleich mit dem zu messenden erregenden Licht in die Zelle dringt. Es wurden daher bei allen Messungen der von der Phosphorschicht durchgelassenen Intensität erregenden Lichtes geeignete Filter zur Absorption des *m*-Lichts vor die Zelle gesetzt (in unserem Falle ein V. U. V.-Glas), deren Absorptionsvermögen für erregendes Licht durch sehr sorgfältige Messungen bekannt war.

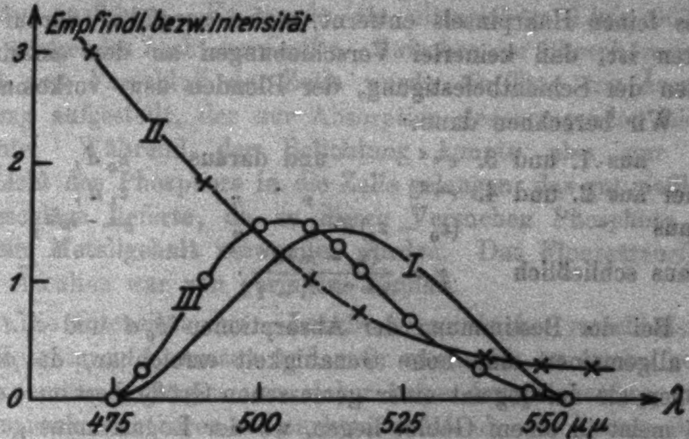


Fig. 5. ZnCu α.

γ) Bestimmung von $\gamma = \dfrac{(x_0 - x_1)\,d}{e^{(x_0 - x_1)\,d} - 1}$ (vgl. hierzu S. 393).

Bei diesen Messungen muß besonders darauf geachtet werden, daß die vorgeschalteten lichtzerstreuenden Schichten (CaO) genügende Dicke haben, da hier auch Beobachtungen bei Abwesenheit der Phosphorschicht erfolgen.

An der für diese Messungen dauernd auf 100° C gehaltenen Schicht werden folgende Messungen vorgenommen:

1. die Messung der durchgelassenen Intensität erregenden Lichts,
2. die Messung der durchgelassenen Intensität des Bandenlichts, das der auf S. 394 geschilderten Hilfslichtquelle entnommen wird,
3. die Messung der einfallenden Intensität erregenden Lichts,
4. die Messung der einfallenden Intensität des Bandenlichts.

Bei 1. und 2. ist die Phosphorschicht unverändert vorhanden. Für die Messungen 3. und 4. wird sie mit Hilfe eines feinen Haarpinsels entfernt, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, daß keinerlei Verschiebungen an den einzelnen Teilen der Schichtbefestigung, der Blenden usw. vorkommen.

Wir berechnen dann:

aus 1. und 3. $e^{z_0 d}$ und daraus $z_0 d$,
ferner aus 2. und 4. $e^{z_1 d}$ „ „ $z_1 d$,
daraus $(z_0 - z_1) d$ „ „ $e^{(z_0 - z_1) d}$,
daraus schließlich $\gamma = \dfrac{(z_0 - z_1) d}{e^{(z_0 - z_1) d} - 1}$.

Bei der Bestimmung der Absorptionen $z_0 d$ und $z_1 d$ ist im allgemeinen eine hohe Genauigkeit erreichbar, da diese Größen als der log nat einer gemessenen Größe bestimmt sind und meist in einem Gebiet liegen, wo der Logarithmus gegen geringe Änderungen des Numerus sehr wenig empfindlich ist. Dagegen ist die zur Berechnung von γ nötige Differenz $(z_0 - z_1) d$ wegen ihrer Kleinheit Fehlern leichter zugänglich. Es wurden aber trotzdem befriedigende Resultate erhalten, wie die Ergebnisse variierter Messungen (Tab. 12) zeigen.

Hiernach haben wir alle nach Gleichung (V) zur Berechnung des Ök erforderlichen Größen gewonnen.

δ) Allgemeines über die Messungen.

Zur Bestimmung von εL_d brauchen wir zwei verschiedene Temperaturen, die so gewählt sein müssen, daß bei der unteren die *m*-Zentren vollkommen erhalten, die Zentren langer Dauer eben noch erhalten, die Zentren kurzer Dauer dagegen zerstört sind, während bei der oberen nur noch die *m*-Zentren, und zwar unverändert vorhanden, alle *d*-Zentren aber zerstört sind. Die Wahl der unteren Temperatur bereitet keinerlei

Schwierigkeit. Sie wurde so bestimmt, daß nach Ausschalten des Heizstroms der betreffende Phosphor nur noch fahl mit unbestimmter Farbe leuchtete. Es wurden dabei die Temperaturen gewählt:

Für CaBi *α* 180° C, für ZnCu *α* und CaCu *α* 100° C. Dagegen muß die obere Temperatur, da Hr. Kuppenheim, a. a. O., lediglich CaBi *α* untersucht hat, für ZnCu *α* und CaCu *α* besonders bestimmt werden.

Dies läßt sich in unserer Versuchsanordnung in einfacher Weise ausführen. Es wurde die ultraviolette Linie 365 *μμ* als erregendes Licht verwendet. Zwischen der Phosphorschicht und dem Verschluß der Zelle wurde ein Trog mit Äsculinlösung aufgestellt, der zur Absorption des erregenden Lichts diente. Während der Belichtung konnte also nur das *m*-Licht des Phosphors in die Zelle gelangen, das gut meßbare Ausschläge lieferte, da zu diesen Versuchen Phosphore mit hohem Metallgehalt verwendet wurden. Das Fluoreszenzlicht des Äsculins war von geringem Einfluß.

Die Intensität des *m*-Leuchtens wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen und zwar wurde bis zu einer oberen Temperatur gegangen, wo sicher keine Aufspeicherung, wohl aber noch sichtbares *m*-Leuchten stattfand. Es konnte dabei für ZnCu *α* bis 280° C und bei CaCu *α* bis 300° C keine merkliche Änderung der Intensität des *m*-Leuchtens gefunden werden. Außerdem wurden an CaBi *α* Messungen gemacht, die die von Hrn. Kuppenheim gefundenen Resultate bestätigten. Tab. V gibt die Resultate solcher Messungen wieder.

Tabelle 5.

Temperatur	Intensität des *m*-Lichts in scal/min		
	ZnCu *α*	CaCu *α*	CaBi *α*
100° C	15,7	13,2	30,1
150	16,4	13,9	—
230	15,5	—	—
280	—	14,0	29,4
330	15,3	13,8	—
400	—	—	28,2
550	—	—	30,9

Es kann hiernach die von Hrn. Kuppenheim zuerst an CaBi α festgestellte Temperaturbeständigkeit der m-Zentren als allgemeingültig angesehen werden.

b) *Zusammenstellung und Kritik des Beobachtungsmaterials.*

Wir stellen nun die bei den einzelnen Messungen erhaltenen Resultate zusammen.

Tabelle 6.

CaBi α, erregt mit 435 $\mu\mu$.

Nr.	$\frac{2}{t}\left(\frac{L}{J_1}\right)$	$s\,L_d$	γ	p	Mittel
1	$0{,}085_8$	$0{,}079_8$	$(0{,}97_2)$	$1{,}04_8$	$p = 0{,}97_7$
2	$0{,}086_2$	$0{,}089_0$	$(0{,}96_5)$	$0{,}93_5$	
3	$0{,}207_0$	$0{,}186_7$	0,914	$1{,}01_3$	
4	$0{,}155_8$	$0{,}153_6$	0,937	$0{,}94_8$	
5	$0{,}247_0$	$0{,}231_6$	0,901	$0{,}96_4$	

Bei den Messungen 1 und 2 war von der später als unrichtig nachgewiesenen Annahme ausgegangen worden, daß $z_0 = z_1$ gesetzt werden könne, da Bande und Erregungsstelle ineinandergreifen. Es liegen daher für diese Fälle keine gemessenen Werte von $z_0\,d$ und $z_1\,d$ vor, da für $z_0 = z_1$ diese Größen aus der Bestimmungsgleichung herausfallen. Da aber $s\,L_d$ und $(z_0 - z_1)\,d$ beide der Schichtdicke proportional sind, wurden die zu diesen Messungen gehörigen Werte von $(z_0 - z_1)\,d$ aus den Messungen 3, 4, 5 proportional $s\,L_d$ ermittelt, was bei der Kleinheit der sich ergebenden Korrektion γ als zulässig zu betrachten ist. Diese beiden Messungen sind wegen der geringen Schichtdicke ohnehin die unsichersten der in Tab. 6 aufgeführten Messungen und wurden daher auch nur mit dem vierten Teil des Gewichts der andern Messungen bei der Mittelwertbildung berücksichtigt.

Tabelle 7.

CaBi α, erregt mit 365 $\mu\mu$.

Nr.	$\frac{2}{t}\left(\frac{L}{J_1}\right)$	$s\,L_d$	γ	p	Mittel
6	$0{,}076_9$	$0{,}092_6$	0,95	$0{,}79_5$	$p = 0{,}82_4$
7	$0{,}078_7$	$0{,}086_9$	0,96	$0{,}87_9$	
8	$0{,}086_9$	0,103	$0{,}95_8$	$0{,}80_6$	

Diese Werte sind ziemlich unsicher, da die erregende Wellenlänge 365 μμ zwischen zwei *d*-Maxima gelegen ist, wo die erregende Absorption ε klein ist, so daß εL_d verhältnismäßig unsicher ist (vgl. S. 401). Trotzdem ist die Übereinstimmung für unsere Zwecke genügend.

Tabelle 8.

ZnCu α, erregt mit 435 μμ.

Nr.	$\frac{2}{t}\left(\frac{L}{J_1}\right)$	εL_d	γ	p	Mittel
9	$0{,}134_5$	$0{,}150_0$	$0{,}90_1$	$0{,}80_8$	$p = 0{,}835$
10	$0{,}175_8$	$0{,}178_3$	$0{,}87_1$	$0{,}85_9$	
11	$0{,}213_3$	$0{,}203_0$	$0{,}80_3$	$0{,}84_4$	

Tabelle 9.

ZnCu α, erregt mit 365 μμ.

Nr.	$\frac{2}{t}\left(\frac{L}{J_1}\right)$	εL_d	γ	p	Mittel
12	$0{,}474_3$	0,431	0,684	0,753	$p = 0{,}731$
13	$0{,}363_0$	0,367	0,739	0,731	
14	0,371	$0{,}394_3$	0,732	0,688	
15	$0{,}506_4$	0,454	0,673	0,751	

Tabelle 10.

CaCu α, erregt mit 435 μμ.

Nr.	$\frac{2}{t}\left(\frac{L}{J_1}\right)$	εL_d	γ	p	Mittel
16	$0{,}091_5$	$0{,}112_9$	$0{,}90_2$	$0{,}73_1$	$p = 0{,}75_8$
17	$0{,}085_3$	$0{,}098_8$	$0{,}90_7$	$0{,}78_3$	

Auch hier ist durch die ungünstige Lage der Erregungsstelle die Bestimmung von εL_d relativ unsicher.

Tabelle 11.

CaCu α, erregt mit 365 μμ.

Nr.	$\frac{2}{t}\left(\frac{L}{J_1}\right)$	εL_d	γ	p	Mittel
18	0,0984	$0{,}134_2$	$0{,}87_5$	$0{,}64_2$	$p = 0{,}63_8$
19	0,1222	$1{,}168_4$	$0{,}84_9$	$0{,}63_5$	

Wie ein Blick auf diese Zusammenstellungen lehrt, ist die erhaltene gegenseitige Übereinstimmung zusammengehöriger

Resultate in Rücksicht auf die hauptsächlich bei der Bestimmung von $s L_d$ eingehenden Unsicherheiten eine befriedigende. Zwei mögliche Fehlerquellen systematischen Charakters seien noch erwähnt.

Die erste ist die — erregende oder tilgende — Wirkung des Phosphoreszenzlichts.

Erregende Wirkung kommt nur bei CaBi α in Betracht, während tilgende Wirkung auch ZnCu α und CaCu α zuzuschreiben ist. Dabei ist hauptsächlich an die Wirkung des m-Lichts während der Lichtsummenerregung zu denken. Es wurde jedoch für die in Betracht kommenden Fälle festgestellt, daß die Intensität des m-Leuchtens so gering ist, daß sie gegenüber der Intensität des Lichts der Hg-Lampe gut vernachlässigt werden kann (sie beträgt innerhalb des Phosphors etwa 0,3 Proz. derselben), besonders da wir uns in einem Bereich halten, wo die Wirkungen des Lichts der Intensität desselben proportional sind.

Eine zweite Fehlerquelle wäre darin zu suchen, daß außer der zur Messung verwendeten Bande noch andere Banden (desselben Metalls oder auch fremder Metalle) in dem benutzten Präparat ausgebildet sein können, deren Zentren sich dann in der Absorption in der gleichen Weise wie die der Hauptbande bemerkbar machen, aber bei den Lichtsummenmessungen, wegen der verschiedenen Empfindlichkeit der Zelle in anderer Weise wirken.

Bei unserm CaBi-Präparat kommt dies nicht in Betracht, da dasselbe einerseits in sehr hohem Grad frei von fremden Metallen und andererseits von den Bi-Banden die α-Bande so gut wie allein vorhanden war.

Bei ZnCu käme außer der α-Bande noch die γ-Bande in Betracht, die sich aber für unsere Bedingungen im oberen Momentanzustand befindet, also aus der Rechnung herausfällt.

Bei CaCu kommt zwar wegen der günstigen Lage der Erregungsverteilung die β-Bande nicht in Frage[1]), wohl aber die γ-Bande, die wegen ihrer Langwelligkeit in der Lichtsumme nicht bemerkbar wird, dagegen bei der Absorption mitwirkt, so daß sie eine Vergrößerung von $s L_d$, also eine Verkleinerung von p bewirken kann. Dies kann auch der Grund dafür sein, daß p für CaCu α sich etwas kleiner ergibt, als es nach den Resultaten bei den anderen Phosphoren zu erwarten gewesen wäre.

---

[1]) Ihr langwelligstes Erregungsmax. (d_1 : 380 $\mu\mu$) ist in der Regel sehr schwach oder gar nicht ausgebildet. Aber auch bei Vorhandensein desselben würde dies lediglich den Einfluß der γ-Bande verstärken.

Es sei nun noch darauf hingewiesen, daß bei den Messungen, auch wo es nicht schon hervorgehoben ist, die Versuchsbedingungen, so weit es irgend angängig war, variiert wurden. Der Abstand von Phosphorschicht und Zelle wurde geändert, auch kleine seitliche Verschiebungen der Schicht vorgenommen; es wurde die erregende Intensität und die der Hilfslichtquelle variiert. Durch wechselnde Blenden- und Schirmsysteme wurde die Fernhaltung falschen Lichtes von der Zelle geprüft. Die Nadelspannung des Elektrometers und die Anodenspannung der Zelle wurden jeweils gegeneinander abgepaßt, so daß einerseits ein sehr kleiner Dunkelgang, andererseits gut und genau meßbare Ausschläge erhalten wurden.

Nirgends konnten systematische Einflüsse bei Änderung dieser Bedingungen festgestellt werden, so daß also bei den Messungen ein hohes Maß von Sicherheit vorhanden sein dürfte.

Gute weitere Kontrollen der Methode ergeben sich aus der Betrachtung der Meßergebnisse unter Beachtung der Beziehungen, die hier gewahrt sein müssen und im Vergleich zu älterer Kenntnis. Hierzu betrachten wir Tab. 12 (vgl. folgende Seite).

Diese Tabelle enthält die zu den in Tab. 6—11 dargestellten Messungen gehörigen Werte von $s L_d$, $z_0 d$, $z_1 d$ und $(z_0 - z_1) d$ und zwar die Absolutwerte (*a*) und die Relativwerte (*b*), die letzteren jeweils bezogen auf die letzte Messung jeder Gruppe. Da diese Größen der Schichtdicke proportional sind, müssen die jeweils in einer *Zeile* stehenden Relativwerte gleich sein. Wie man sieht, trifft dies für $z_0 d$ und $z_1 d$ in sehr hohem Maße zu, auch $(z_0 - z_1) d$ befindet sich, trotzdem es auf Differenzbestimmung beruht, in guter Übereinstimmung damit, $s L_d$ weicht am stärksten ab, aber auch hier ist genügende Übereinstimmung vorhanden.

Tabelle 12.

1	2	3	4		5		6		7		8
			a	b	a	b	a	b	a	b	
Nr.	err. λ	Bande	$s L_d$		$z_0 d$		$z_1 d$		$(z_0 - z_1) d$		K
			absol.	relat.	absol.	relat.	absol.	relat.	absol.	relat.	
1	435	CaBi α	$0{,}079_3$	—	—	—	—	—	—	—	1,157
2			$0{,}089_0$	—	—	—	—	—	—	—	1,038
3			$0{,}180_7$	0,783	2,940	0,865	2,770	0,815	0,170	0,844	1,118
4			$0{,}153_6$	0,648	2,196	0,643	2,063	0,645	0,133	0,660	1,092
5			$0{,}231_0$	1	$3{,}401_7$	1	3,200	1	$0{,}201_7$	1	1,103
6	365	CaBi α	$0{,}092_0$	0,893	2,962	0,900	2,880	0,900	0,082	0,911	0,899
7			$0{,}086_0$	0,835	3,011	0,915	2,928	0,913	0,083	0,922	0,911
8			$0{,}103_0$	1	3,29	1	3,200	1	0,090	1	0,898
9	435	ZnCu α	$0{,}150_0$	0,739	0,707	0,660	$0{,}499_5$	0,659	$0{,}207_5$	0,661	0,585
10			$0{,}178_3$	0,878	0,917	0,855	$0{,}643_5$	0,849	$0{,}267_5$	0,850	0,578
11			$0{,}203_0$	1	1,072	1	0,758	1	0,314	1	0,580
12	365	ZnCu α	$0{,}431_0$	0,950	1,457	0,969	0,739	0,975	0,718	0,963	0,452
13			$0{,}367_0$	0,809	1,157	0,780	0,580	0,765	0,577	0,774	0,465
14			$0{,}394_5$	0,869	1,201	0,799	0,606	0,801	0,595	0,800	$0{,}456_5$
15			0,454	1	1,503	1	0,758	1	0,745	1	0,457
16	435	CaCu α	$0{,}112_9$	1,144	3,230	1,075	3,025	1,077	0,205	1,050	0,403
17			$0{,}098_8$	1	3,005	1	2,810	1	0,195	1	$0{,}396_5$
18	365	CaCu α	$0{,}134_9$	0,821	2,571	0,822	2,305	0,820	0,266	0,831	0,324
19			$0{,}163_4$	1	3,130	1	2,810	1	0,320	1	0,325

Spalte 8 enthält den Wert von

$$K = \frac{2}{t}\left(\frac{L}{J_1}\right)\frac{1}{e^{(z_0 - z_1)d} - 1}$$

für jede Messung (vgl. S. 398). Dieser Wert muß sich für jede Bande bei gleicher erregender Wellenlänge als konstant erweisen. Da er durch $s L_d$ nicht beeinflußt wird, ist er ziemlich genau feststellbar. Wie man sieht, ist die Konstanz gut gewahrt. Es ist dies eine Stütze für unsere Annahme über die Lichtsummenverteilung innerhalb der Phosphorschicht (vgl. S. 396ff.).

Für die Fälle, wo das Bandenlicht ganz außerhalb der Erregungsverteilung liegt, muß ferner

$$(z_0 - z_1)d > s L_d$$

sein. Dies ist überall für ZnCu α und für CaCu α erfüllt, während sich bei CaBi α die eregende Wirkung des Bandenlichts dadurch geltend macht, daß $s\,L_d$ nahe denselben Wert hat wie $(z_0 - z_1)\,d$.[1]

Rückblickend können wir sagen, daß wir alle in die Methode aufgenommenen Annahmen weitgehender experimenteller und rechnerischer Prüfung unterzogen oder uns dabei auf gut gegründete ältere Erfahrung gestützt haben, so daß es also berechtigt erscheint, wenn wir die Ergebnisse als frei von systematischen Fehlern ansehen.

Wir stellen jetzt unsere Werte von p nochmals zusammen und vergleichen sie dabei mit den nach der Größe der Lichtquanten zu berechnenden Werten des Ök, die wir erhalten, indem wir die erregende Wellenlänge durch die Wellenlänge des Bandenmaximums dividieren. Diese Zusammenstellung findet sich in Tab. 13.

Man sieht, daß die Abweichung der beobachteten von den berechneten Werten überall noch innerhalb der Grenzen der Genauigkeit unserer Methode liegen, wobei wir die bei CaCu α angedeutete systematische Abweichung durch Wirksamkeit fremder Banden erklären.[2]

Tabelle 13.

Bande	Banden-λ $\mu\mu$	erregende λ $\mu\mu$	p beobachtet	p berechnet
CaBi α	440	435	0,97	0,99
	440	365	0,82	0,83
ZnCu α	515	435	0,84	0,85
	515	365	0,73	0,71
CaCu α	525	435	0,76	0,83
	525	365	0,64	0,70

Wir können auf Grund dieser Ergebnisse den Schluß ziehen, daß bei dem Lichtenergieumsatz bei der Phosphoreszenz für je ein erregend absorbiertes Lichtquant ein emittiertes Lichtquant

---

[1] In der Dissertation findet sich an dieser Stelle noch eine Benutzung unserer Resultate zur Kontrolle von Hrn. Rupps Messungen der erregenden Absorption (a. a. O.), wobei diese so weit bestätigt wurden, als es bei der Verschiedenheit der Präparate zu erwarten war.

[2] Vgl. die Bemerkung S. 408.

erscheint, wie es Hr. Lenard bereits 1914 nach seiner Ök-Messung an CaBi α äußerte.

Besonders bemerkenswert ist dabei, daß der Ök ganz unabhängig davon sich zeigt, ob die Wellenlänge des erregenden Lichts einer maximalen Erregungsstelle (*d*-Maximum) der Bande entspricht, oder ob sie ganz ungünstig zur Erregung (etwa zwischen zwei *d*-Maxima) liegt. Es sind diese beiden Fälle beispielsweise in den beiden ersten Gruppen der Tab. 12 verwirklicht, und auch die andern Gruppen bieten Fälle wechselnder Lagen der erregenden Wellenlänge; nirgends findet man aber einen andern Einfluß der erregenden Wellenlänge auf den Ok als den, der in der Größe des Lichtquants begründet ist. Offenbar wird also das erregende Licht, das keinem *d*-Maximum entspricht, zwar schlecht absorbiert von den Zentren (kleiner Wert der erregenden Absorption *s*), weshalb es auch schlecht erregend wirkt, aber die Energie des absorbierten Teiles wird doch mit unbeeinflußter Vollständigkeit ausgenutzt.

D. Theoretisches.

Wir wollen nun noch die Folgerungen betrachten, die sich aus unserer Untersuchung für die Vorgänge bei der Phorphoreszenz ergeben, wobei wir unsern Betrachtungen die gut bewährten Vorstellungen zugrunde legen, die Hr. Lenard im Anschluß an seine umfassenden Arbeiten über dieses Gebiet entwickelt hat.

Danach besteht die Erregung eines Phosphors in der lichtelektrischen Auslösung eines Elektrons aus dem Metallatom des Phosphorzentrums. Das losgelöste Elektron geht dann an ein benachbartes Atom desselben Zentrums (Gattungsatom, hier *S*-Atom) und wird dort festgehalten bis zu seiner Rückkehr zum Metallatom, mit der die Lichtemission verbunden ist. Die Rückkehr wird durch Nähewirkung infolge der Wärmebewegung[1]) hervorgerufen.

Aus unserer Untersuchung geht nun hervor, daß für jedes zur Aufspeicherung von Erregung verwendete Lichtquant ein Lichtquant zur Emission gelangt.

---

1) Über Nähewirkung vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 17. S. 242f. 1905.

Nach unserer Kenntnis über die Vorgänge bei der lichtelektrischen Wirkung ist anzunehmen, daß bei der Auslösung eines Elektrons aus dem Metallatom die Energie des hierfür absorbierten Lichtquants, abgesehen von der Abtrennungsarbeit, gänzlich in die des Elektrons übergeht. Andererseits ist die spektrale Lage einer Bande völlig unabhängig von der zur Erregung verwendeten Wellenlänge, also die Größe des emittierten Lichtquants unabhängig von der Größe des absorbierten, nur besagt hier die Stokessche Regel, daß die emittierte Wellenlänge größer oder höchstens gleich der absorbierten zu sein hat.

Über die Art der Aufspeicherung der Energie zwischen den Vorgängen der Absorption und der Emission gibt es zwei verschiedene Anschauungen, die beide von Hrn. Lenard in „Ausl. I“ S. 10ff. entwickelt worden sind. Die eine Anschauung ist die der „konservativen Aufspeicherung“, bei der angenommen wird, daß dem Elektron die Energie, die es dem absorbierten Lichtquant entnimmt, erhalten bleibt (wenn auch teilweise in potentielle verwandelt), um dann bei der durch Nähewirkung bewirkten Rückkehr des Elektrons zum Metallatom wieder in Lichtenergie umgesetzt zu werden. Bei dieser Auffassung der Aufspeicherung spielt also die Wärmebewegung lediglich eine auslösende Rolle.

Anders ist die Stellung, die die Wärmebewegung in der Vorstellung vom „thermischen Überschuß“ einnimmt. Hier wird angenommen, daß das Elektron seine kinetische Energie an die allgemeine Wärmebewegung des Zentreninnern abgibt, woraus es sie dann bei der Rückkehr zum Metallatom mit Überschuß wieder ersetzt erhält, um den Teil davon in Lichtenergie umzusetzen, der der Wellenlänge der Emission als Lichtquant entspricht.

Ein bemerkenswerter Fall, auf den ebenfalls Hr. Lenard in „Ausl. I“ S. 13 aufmerksam gemacht hat, ist der des Ineinandergreifens von Erregungsverteilung und Bande, wie er z. B. bei CaBi *α* verwirklicht ist, wo die kräftig erregende Wellenlänge 435 $\mu\mu$ nicht weit vom Bandenmaximum (440 $\mu\mu$) entfernt ist. Der Bandencharakter der Emission, sowie der der Erregungsmaxima beruht nach unserer Vorstellung darauf, daß den Zentren gewisse innere Eigenschwingungsdauern zukommen, die durch die benachbarten Atome in gewissen

Grenzen beeinflußt, verstimmt werden können und zwar in verschiedener Weise, sowohl räumlich nebeneinander, als auch zeitlich nacheinander.[1]) Es ist demnach im Falle des Ineinandergreifens von Bande und Erregungsstelle möglich, daß die Emissionsschwingungsdauer, die ein Zentrum im Augenblick der Rückkehr des Elektrons zum Metallatom hat, kleiner ist als die Absorptionsschwingungsdauer bei der Absorption, so daß also den zu emittierenden Lichtquant eine höhere Energie zukommt, als die vom Zentrum zur Aufspeicherung von Erregung aufgenommene Energie betrug. Dann könnte es also sein, daß gar kein Licht von dem betreffenden Atom emittiert wird, sondern das rückkehrende Elektron seine Energie anderweitig umsetzt.

Im Fall von CaBi *α* bei Erregung mit 435 $\mu\mu$ käme dann also nur der von 435 $\mu\mu$ an nach längeren Wellen zu gelegene Teil der Bande zur Emission.[2])

Eindeutig entscheidende Versuche hierzu durch direkte Beobachtung der Bande bei streng monochromatischer Erregung (435 $\mu\mu$) liegen noch nicht vor, doch gibt unsere Untersuchung uns die Mittel zur Entscheidung an die Hand. Es würden nämlich die Zentren, bei denen die Rückkehr des Elektrons ohne Lichtemission erfolgte, wohl absorbieren, also bei der Bestimmung von $s\,L_a$ mitwirken, nicht aber emittieren, also zur Lichtsumme keinen Beitrag liefern, was als eine Verkleinerung des nach unserer Gleichung (V) bestimmten Wertes von p gegenüber dem aus der Lichtquantengröße folgenden Wert merklich werden müßte, und zwar wäre diese Verkleinerung mit unserer Meßgenauigkeit noch gut feststellbar, wie eine einfache Rechnung unter Zugrundelegung der bekannten Intensitätsverteilung der CaBi *α*-Bande zeigt. Der Ök würde sich dabei etwa zu 0,65—0,85 ergeben, während aus unserer Untersuchung der Wert 0,97 sich ergibt, der mit dem aus dem Verhältnis der Lichtquanten folgenden Wert 0,99 gut übereinstimmt.

Es ist also zu schließen, daß auch der kurzwellige Teil der CaBi *α*-Bande bei Erregung mit 435 $\mu\mu$ emittiert wird.

---

[1]) Vgl. Ausl. I, S. 14, Note 24; auch E. **Rupp**, a. a. O. S. 113.

[2]) Über die Bedeutung dieser Frage in Hinsicht der **Stokes**schen Regel vgl. Ausl. I, S. 13 u. 14.

Dies bedeutet aber, daß ein Teil der Zentren mehr Lichtenergie aussendet, als aufnimmt. Mit der reinen Vorstellung von der konservativen Aufspeicherung ist dieser Befund nicht vereinbar. Man hat die Quelle des Energieüberschusses des emittierten über das absorbierte Lichtquant vielmehr in der Bewegungsenergie der Atome des Zentrums, also in der Wärmebewegung des Zentreninnern zu suchen.

Dann ist es aber ein sehr naheliegender und berechtigter Schluß, diese Wärmebewegung als die Quelle der Emissionsenergie überhaupt anzusehen. *Wir haben danach Anlaß, die Vorstellung vom thermischen Überschuß als die der Wirklichkeit entsprechende zu betrachten.*[1])

Damit ist aber auch die Frage nach dem Sitze der Energiebemessung für die Emission beantwortet und zwar haben wir hierfür das Metallatom selbst anzusehen, das von der Energie des herankommenden Elektrons nicht mehr und nicht weniger aufnehmen kann, als es zur Emission eines Lichtsquants nötig hat, eine Vorstellung, der auch nach sonstiger, inzwischen erlangter Kenntnis viel Wahrscheinlichkeit zuzuerkennen ist.

E. Zusammenfassung und Schluß.

Es wird in vorliegender Untersuchung auf Grund der von Hrn. Lenard aufgestellten Differentialgleichung der Anklingung unter Heranziehung aller bisherigen Erfahrung eine neue Methode zur Bestimmung der Ök der Phosphore angegeben.

Es werden alle ersichtlichen Fehlerquellen eingehend berücksichtigt und alle gemachten Annahmen experimenteller Prüfung unterzogen.

Es werden Messungen nach unserer Methode an drei Phosphoren mit je zwei erregenden Wellenlängen ausgeführt und gezeigt, daß der Lichtenergieumsatz in Phosphoren vollkommen durch die Größe der wirkenden Lichtquanten bestimmt ist.

---

1) Zum selben Schluß gelangte bereits Hr. E. Rupp auf Grund ganz andersartiger Beobachtungen (Ann. d. Phys. 70. S. 402. 1923).

Als weitere Folge wird gezeigt, daß unsere Ergebnis eine neue gute Stütze der Anschauung vom „thermischen Überschuß“ zu liefern vermögen.

Zum Schluß sei mir gestattet, Hrn. Geheimrat Prof. Dr P. Lenard für die Anregung zu dieser Untersuchung, sowi für seine rege Teilnahme und seine mannigfachen Ratschläg den wärmsten Dank auszusprechen. Besonderer Dank gebühr auch Hrn. Dr. E. Rupp, der in stets hilfsbereiter Weise mi während der ganzen Dauer dieser Arbeit mit seinem Rat zu Seite stand.

(Eingegangen 25. Mai 1925.)

5. *Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante wäßriger Lösungen von der Temperatur;*

von Lili Kockel.

(Leipziger Dissertation, gekürzt.)

I. Einleitung.

Seit der Arbeit Debyes im Jahre 1912 hat sich das Interesse der Physiker aufs neue der Temperaturabhängigkeit der DK. zugewandt. Debye führte dort die Hypothese ein, daß in einem Dielektrikum nicht nur quasielastisch gebundene Verschiebungselektronen, sondern auch Dipole mit konstantem elektrischen Moment vorhanden sind. Es liegt nahe, gerade für die hohe DK. des Wassers diese Dipole verantwortlich zu machen. Trotzdem ist diese Flüssigkeit seit den neunziger Jahren in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur nicht wieder untersucht worden, im Gegensatz zu den Stoffen mit kleiner DK. wie Toluol, Äther, Schwefelkohlenstoff usw. Dabei bestehen gerade bei Wasser noch die widersprechendsten Angaben. Die Meßresultate schwanken um 10 Proz., ja sogar der Gang zwischen 0° und 4° ist strittig (1). Es ist der Zweck dieser Arbeit, die DK. des Wassers im Hinblick auf die neuen Theorien und mit den Hilfsmitteln moderner Kapazitätsmessung zu untersuchen.

II. Experimenteller Teil.

A. Wahl der Versuchsanordnung.

Infolge der verhältnismäßig großen Leitfähigkeiten der in Betracht kommenden Substanzen kam von vornherein nur eine Messung mit Hochfrequenz in Betracht, um einerseits jegliche Polarisation auszuschließen, andererseits den Verschiebungsstrom dem Leitungsstrom gegenüber möglichst groß zu machen.

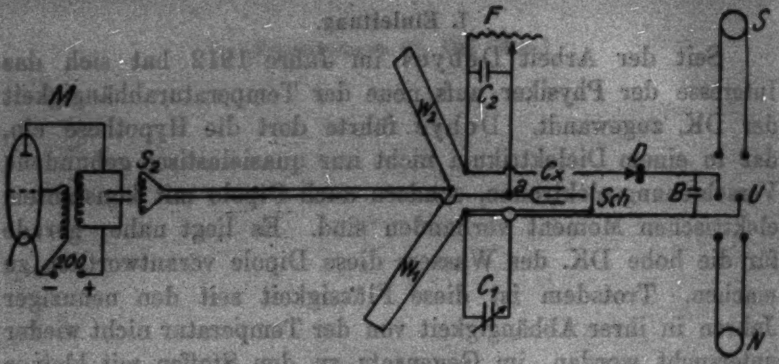
Resonanzmethoden werden schon bei einem verhältnismäßig kleinen Dekrement sehr unempfindlich. Infolge der

Leitfähigkeit scheiden also auch die komplizierteren Resonanzindikatoren, wie die bekannten, für gute Isolatoren hochempfindlichen Schwebungsmethoden, aus (14, 17, 19).

B. Versuchsanordnung.

Es blieb daher nichts anderes übrig, als auf die bekannte Nernstsche *Brückenmethode* zurückzugreifen, die von Joachim (16) weiter ausgebaut worden ist.

Als Wechselstrom diente eine 10 Wattröhre in Meissnerschaltung *M* (Fig. 1), die Wellenlänge betrug 500 m. Von der Koppelungsspule L_2 führte eine bifilare Litzendrahtleitung zu der 2 m entfernt stehenden Brücke.



Versuchsanordnung.

Fig. 1.

Diese wurde speziell für Hochfrequenz ausgebildet. Die vier Eckpunkte waren nach dem Vorbild von Giebe (10, 12) nahe aneinandergelegt, um Induktionswirkungen zu vermeiden, die Zuführungsdrähte nach L_2 und zum Nullinstrument waren bifilar und senkrecht zur Brückenebene geführt. Der Punkt *a* der Brücke war geerdet. Zwei Brückenzweige bestanden aus induktions- und kapazitätsfreien Widerständen w_1 und w_2. Sie besaßen beide je 1000 Ω Widerstand, waren mit Gleichstrom auf Gleichheit abgeglichen und bestanden aus 0,018 cm dicken Manganindrähten, die bifilar im Abstand von 0,5 cm ausgespannt waren. In den beiden anderen Zweigen lagen Kapazitäten, und zwar C_2 eine feste Leydner Flasche, C_1 ein Drehkondensator von etwa 800 cm mit Feinverstellung und Noniusablesung auf $^1/_{30}$ Grad. Ein Grad war = 6 cm, $^1/_{30}$ Grad also = 0,2 cm.

Als Nullinstrument diente ein Bleiglanzgraphitdetektor *D* in Verbindung mit einem Gleichstromdrehpulsinstrument, und zwar für die grobe Einstellung ein Nadirzeigergalvanometer *N*

(Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-7}$ Amp., $w_i = 485\ \Omega$),

für die Feinstellung ein Spiegelgalvanometer von Hartmann und Braun *S*

(Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-9}$ Amp., $w_i = 225\ \Omega$).

Um eine geeignete Dämpfung dieses Instruments zu erhalten, wurde seine zweite Spule über einen passenden induktions- und kapazitätsfreien Widerstand geschlossen. Beide Instrumente waren von einem Blockkondensator *B* von 1 Mikrofarad überbrückt. Beobachtet wurde das Spiegelgalvanometer aus 2 m Abstand mit objektiver Ablesung. Die Zuleitung lag in einer Messinghülle, die mit dem Punkt *a* der Brücke verbunden war. Bei dieser Schaltung stimmten die Angaben beider Instrumente überein.

Zur *Kompensation* der in *C x* vorhandenen Leitfähigkeit diente ein Nernstscher Flüssigkeitswiderstand *F* mit kleiner Kapazität. Er bestand (Fig. 2) aus einem in einer Kapillare verschiebbaren Platindraht. Als zweite Elektrode diente ein Nickelblech, das dem Draht zur Verringerung der Kapazität seine Schmalseite zukehrte. Das Glasrohr war graduiert, so daß man gleichzeitig aus der Größe der Kompensation die Leitfähigkeit bestimmen konnte.

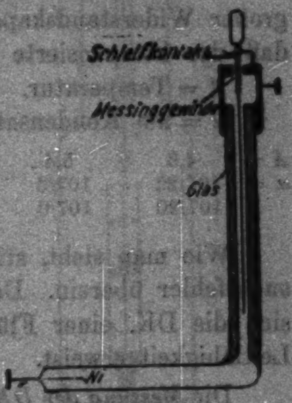


Fig. 2.

Er wurde mit NaCl- und NH_4Cl-Lösungen passender Konzentration gefüllt und in einer Kohlrauschschen Walzenbrücke mit Summer und Telephon geeicht.

Mit diesem Widerstand gelang es stets, den Ausschlag des Spiegelgalvanometers auf Null zu bringen. Bis zu einer Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-5}$ überwog auch das Kapazitäts- das Widerstandsminimum, so daß die Einstellung ebenso scharf war wie bei einem luftgefüllten Kondensator. Als Beleg dienen folgende Zahlen:

(die Zahlen nach dem / bedeuten $^1/_{30}$ Skalenteil = 1 Noniusgrad)

Nullpunkt	C_x luftgefüllt	C_x wassergefüllt	
153/3	151/6	50/31	/30
3	8	33	25
2	7	35	28
8	6	33	29
1	8	32	31
0	5		
8			

Die Einstellungsempfindlichkeit beträgt also etwa $^1/_{10}$ Grad = 0,5 cm. Außerdem war die Kapazität des Kompensationswiderstandes so gering, daß sich die Ablesungen am Drehkondensator als völlig unabhängig von der Kompensation und der Kompensationsflüssigkeit erwiesen.

Als Beispiel dienen folgende Reihen:

Die obere ist mit konzentrierterer Lösung und achtmal so großer Widerstandskapazität aufgenommen als die untere, so daß der kompensierte Widerstand beide Male derselbe war.

A = Temperatur.

α = am Kondensator zurückgestellte Grade.

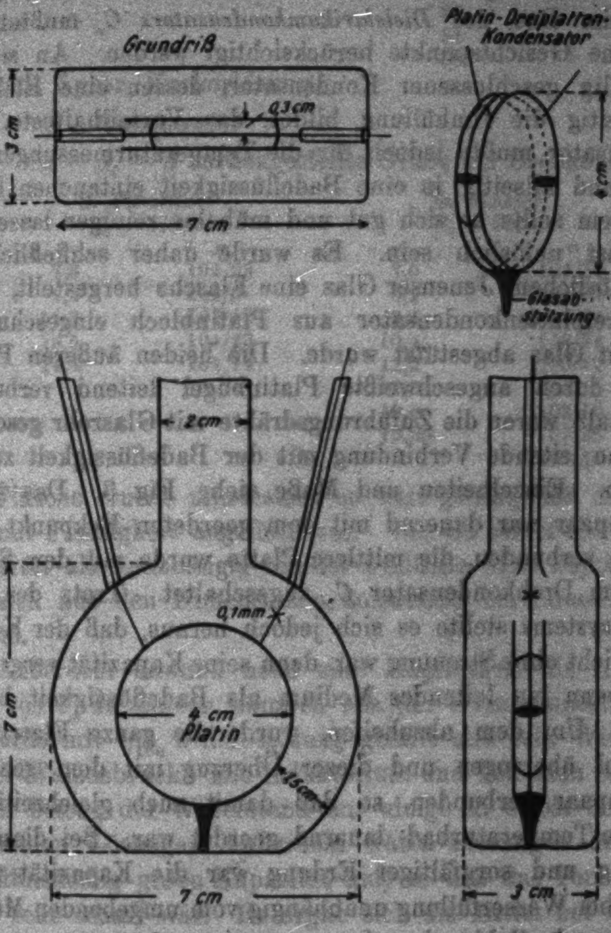
A =	4,3	5,4	6,6	9,1	10,1	12,0
α =	107/22	107/3	106/10	105/10	104/19	103/20
	107/20	107/0	106/13	105/8	104/20	103/23

Wie man sieht, stimmen beide Kurven innerhalb der Versuchsfehler überein. Damit ist jedoch noch nicht gesagt, daß sich die DK. einer Flüssigkeit stets als unabhängig von der Leitfähigkeit erweist.

Die *Messung der DK.* geschieht bekanntlich folgendermaßen: Man schaltet einen Versuchskondensator C_x mit dem betreffenden Dielektrikum gefüllt dem Drehkondensator C_1 parallel. Um das Gleichgewicht in der Brücke wieder herzustellen, ist dann die Kapazität von C_1 zu verkleinern. Die jedesmal an ihm zurückgestellten Grade α bilden dann ein Maß für die DK.

Nun hat Nernst, um die Empfindlichkeit zu verdoppeln, den Kunstgriff eingeführt, daß man C_x nicht nur C_1 zuschaltet, sondern einmal C_1 und einmal C_2. Die an C_1 abgelesene Differenz gibt dann die doppelte Kapazität von C_x. Davon wurde jedoch hier abgesehen und zwar aus folgenden Gründen:

1. Muß man streng genommen, wenn C_a C_2 zugeschaltet ist, nicht C_1 vergrößern, sondern C_2 zurückstellen, da sonst die Brücke nicht unter denselben Bedingungen bleibt und die Kapazitätszweige gegenüber den Widerstandszweigen vergrößert werden. Es treten daher leicht Unterschiede in den Ablesungen an C_1, vom ursprünglichen Brückennullpunkt an gerechnet, auf, falls man nur C_1 variiert. Ein zweiter Drehkondensator stand aber nicht zur Verfügung.


Grundriß
0,3 cm
3 cm
7 cm
Platin-Dreiplatten-Kondensator
4 cm
Glasab-stützung
2 cm
0,1 mm
7 cm
4 cm
Platin
1,5 cm
7 cm
3 cm

Gefäß von vorn von der Seite

Fig. 3.

2. Es wurde infolge der variablen Temperatur, wie wir sehen werden, Wert auf möglichste Ablesegeschwindigkeit gelegt. Da der Nullpunkt der Brücke nun konstant ist, so kommt man bei einseitigem Zuschalten mit nur einer Ablesung aus.

Beim Bau des *Dielektrikumkondensators* C_x mußten verschiedene Gesichtspunkte berücksichtigt werden. An sich ist ein völlig geschlossener Kondensator, dessen eine Elektrode gleichzeitig die Umhüllung bildet, das Vorteilhafteste. Der Kondensator mußte jedoch für die Temperaturmessungen sich leicht und allseitig in eine Badeflüssigkeit eintauchen lassen. Außerdem sollte er sich gut und mühelos reinigen lassen und möglichst unlöslich sein. Es wurde daher schließlich aus schwerlöslichem Jenenser Glas eine Flasche hergestellt, in die ein Dreiplattenkondensator aus Platinblech eingeschmolzen und mit Glas abgestützt wurde. Die beiden äußeren Platten waren durch angeschweißte Platinbügel leitend verbunden. Außerhalb waren die Zuführungsdrähte mit Glasrohr geschützt, um eine leitende Verbindung mit der Badeflüssigkeit zu verhindern. Einzelheiten und Maße siehe Fig. 3. Das äußere Plattenpaar war dauernd mit dem geerdeten Eckpunkt *a* der Brücke verbunden, die mittlere Platte wurde mit dem Stecker *Sch* dem Drehkondensator C_1 zugeschaltet. Trotz des Dreiplattensystems stellte es sich jedoch heraus, daß der Kondensator nicht ohne Streuung war, denn seine Kapazität vergrößerte sich, wenn ein leitendes Medium als Badeflüssigkeit benützt wurde. Um dem abzuhelfen, wurde die ganze Flasche mit Stanniol überzogen und dieser Überzug mit dem geerdeten Plattenpaar verbunden, so daß damit auch gleichzeitig das leitende Temperaturbad dauernd geerdet war. Bei dieser Anordnung und sorgfältiger Erdung war die Kapazität von C_x selbst bei Wasserfüllung unabhängig vom umgebenden Medium, wie folgende Zahlen beweisen.

	Nullpunkt β_0	Wassergefüllt β	Differenz $\alpha = \beta_0 - \beta$
außen Luft	153/3	50/31	153/2
	3	33	− 50/33
	2	35	101/29
	3	33	
	0	32	
	1		
	2		

	Nullpunkt β_0	Wassergefüllt β	Differenz $\alpha = \beta_0 - \beta$
außen Wasser	152/28	50/30	
	30	25	152/28
	27	28	50/29
		29	101/29
		81	
		30	

oder mit 5proz. Zuckerlösung.

t = Temperatur

$\alpha = \beta_0 - \beta$ zurückgestellte Grade am Drehkondensator

in Paraffinöl $\beta_0 = 160/0$		in Wasser $\beta_0 = 160/0$	
+	α	+	α
7,6	104/28	7,0	104/29
9,2	104/0	8,1	104/21
11,8	102/16	9,4	104/14
13,5	101/29	10,4	103/24
14,4	101/14	12,2	103/11
		12,8	102/11
		13,4	102/13
		13,95	101/25
			101/20

Die Flasche wurde mindestens so weit gefüllt, daß der weite Teil mit Flüssigkeit angefüllt war. Von da an erwies sich die Kapazität als unabhängig von der Füllhöhe. Die *Luftkapazität* ließ sich aus den Dimensionen annähernd berechnen zu $c =$ 6,7 cm.

Außerdem bestand noch eine Möglichkeit die Luftkapazität von C_z zu messen, nämlich aus der Widerstandskapazität. C_z wurde mit $^1/_{100}$ n-KCl-Lösung gefüllt und sein Widerstand in der Walzenbrücke mit Induktorium und Telephon bestimmt. Leider betrug der Widerstand nur einige Ω, selbst bei diesen verdünnten Lösungen, außerdem traten Störungen durch die verhältnismäßig große Kapazität auf, so daß das Tonminimum nicht sehr scharf war. Es ergab sich als Mittel bei verschiedenen Temperaturen (die Leitfähigkeiten wurden den Kohlrauschschen Tabellen entnommen) als Widerstandskapazität:

$$C_w = 11{,}41 \cdot 10^{-3}$$

und daraus

$$c = \frac{1}{4\pi C_w} = 6{,}97 \text{ cm.}$$

Vor den Messungen wurde der Kondensator ausgedämpft, um alles Lösliche zu entfernen.

Eichung.

Die Dielektrizitätskonstante berechnet sich als Quotient der Kapazität des Versuchskondensators, wenn er mit dem Dielektrikum gefüllt ist, und seiner Luftkapazität. Die beiden Größen werden aus den bez. am Drehkondensator zurückgeschalteten Graden (α) ermittelt. Zur genauen Bestimmung von ε ist jedoch zweierlei zu berücksichtigen.

1. Beim Schließen des Schalters *Sch* wird auch die Kapazität C' der Zuführungsdrähte zugeschaltet. Diese Größe macht hier besonders viel aus, wo der hohen DK. wegen eine verhältnismäßig kleine Luftkapazität gewählt wurde. Sie ist also getrennt zu bestimmen.

Um c und c' zu ermitteln, sind wenigstens 2 Messungen nötig. Man benutzt dazu nach dem Beispiele von Nernst die Messung mit Luftfüllung und mit einer Flüssigkeit von bekannter DK. Solche Eichungen wurden mit Toluol (von 22°) durchgeführt, dessen DK. nach den neuesten Messungen von Isnardi (15) $\varepsilon = 2{,}38$ gesetzt wurde. Im Mittel ergab sich aus mehreren Eichungen

$$c = 7{,}00 \text{ cm}, \qquad C' = 2{,}4 \text{ cm}.$$

Auf Grund dieser Eichung läßt sich dann eine unbekannte DK. durch eine einzige Messung ermitteln. Ist bei Füllung mit einer Flüssigkeit von der DK. ε_x die zurückgeschaltete Kapazität c_x, so gilt

$$c_x = c \cdot x + c',$$

woraus

$$x = \frac{c_x - c'}{c}$$

in dieser Formel tritt die Größe c' nur als Korrektionsglied auf. Dagegen ist für die Genauigkeit des Absolutwertes die Luftkapazität c maßgebend. Der mittlere Fehler des Mittelwertes von c beträgt ± 0,01°, das ist ein relativer Fehler von 0,8 Proz., die auf die Messung begründeten DK. haben, also in Absolutwert eine Genauigkeit von $^3/_4$ Proz.

2. Die am *Drehkondensator* jeweils zurückgestellten Grade α geben zwar ein Maß für die zugeschaltete Kapazität, sind ihr jedoch nicht genau proportional. Die Beziehung zwischen diesen beiden Größen wurde getrennt ermittelt. Es stand ein von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichter Dreh-

kondensator C_H der Firma Huth mit Feinverstellung und Noniusablesung auf $^1/_{10}{}^0$ zur Verfügung. Er diente als Vergleichskondensator bei der Eichung von C_1, für die eine Resonanzmethode ausgearbeitet wurde:

Im Resonanzkreis lagen, wie aus der Fig. 4 ersichtlich, der bekannte und unbekannte Drehkondensator parallel. Der Brückenkondensator war dabei zunächst auf den Brückennullpunkt 152/20 eingestellt. Eine besondere Koppelungsspule

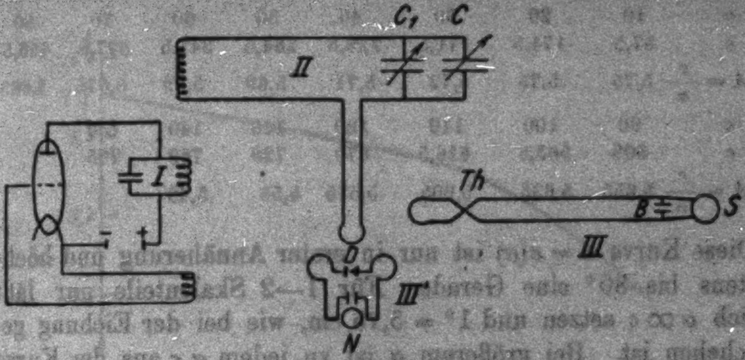


Fig. 4.

wirkte induzierend auf den aperiodischen Kreis III bzw. III'. Dieser bestand einmal aus einem Thermokreuz *Th* aus Eisen-Konstanten, dessen beide andere Enden über ein empfindliches Spiegelgalvanometer *S* von etwa 4 Ω Widerstand geschlossen waren. Da der Widerstand des Thermokreuzes selbst nur wenige Ω betrug, wurden etwa 40 Ω in die Galvanometerleitung geschaltet, um den Ausschlag aperiodisch zu machen.

Das andere Mal wurde als Resonanzindikator der Detektor *D* mit dem oben erwähnten Nadirinstrument *N* verwendet. Der Detektorkreis war nach dem Vorschlag von Giebe (11) symmetrisch ausgebildet, um den Nullausschlag zu vermeiden und die Resonanzkurve symmetrisch zu gestalten. Mit diesen Indikatoren wurde sowohl auf maximalen Ausschlag eingestellt, als auch auf 2 gleich hohe Punkte der Resonanzkurve, und daraus das Mittel genommen.

Die Wellenlänge war konstant = 500 m. C_1 wurde von 152/20 an von 10 zu 10 Grad zurückgestellt, und am Huthschen Kondensator die zum Wiedereinstellen auf Resonanz zugeschaltete Kapazität abgelesen. Dabei fiel die Kapazität der Zuleitungsdrähte heraus. Die Absolutwerte von C_1 werden freilich nicht erhalten, aber sie interessieren ja auch nicht.

Als Mittelwert aus Detektor- und Thermokreuzmessung ergab sich folgende Eichkurve:

α = zurückgestellte Grade,
c = zugeschaltete cm.

α	10	20	30	40	50	60	70	80
c	57,5	174,5	171,5	228,5	284,5	341,5	397,5	453,5
$A = \frac{c}{\alpha}$	5,75	5,73	5,72	5,71	5,69	5,69	5,675	5,665
α	90	100	110	120	130	140	150	
c	509	563,5	616,5	670	720	769	795	
$A = \frac{c}{\alpha}$	5,655	5,635	5,605	5,575	5,58	5,49		

Diese Kurve $c = c(\alpha)$ ist nur in erster Annäherung und höchstens bis 80° eine Gerade. Für 1—2 Skalenteile nur läßt sich $\alpha \infty c$ setzen und $1^0 = 5,75$ cm, wie bei der Eichung geschehen ist. Bei größerem α ist zu jedem α c aus der Kurve zu entnehmen. Um die Ablesegenauigkeit genügend groß zu machen, ohne eines riesigen Maßstabes zu bedürfen, wurde nach dem Vorbild von Banneitz (4) nicht c selbst, sondern ihre Abweichung von der Linearität als Eichkurve benutzt. Bildet man nämlich den Quotienten $A = c/\alpha$, so ist dieser nicht, wie bei einer Geraden konstant, sondern nimmt mit wachsendem α ab.

Aus dieser Kurve (Fig. 5) lassen sich infolge des großen Maßstabes die A zu jedem gemessenen α auf $1^0/_{00}$ genau entnehmen und daraus $c_{\text{cm}} = A \cdot \alpha$ berechnen. Bei der Bestimmung der DK. wurde dann folgendermaßen verfahren: zum gemessenen α_x wurde A gesucht, $c_x = A \cdot \alpha_x$ berechnet. Davon ist noch die Kapazität $c' = 2,4$ cm der Zuleitungen abzuziehen und durch die Luftkapazität zu teilen, so daß also

$$x = \frac{A \cdot \alpha_x - c'}{c} = \frac{A \cdot \alpha_x - 2,4}{7,00}.$$

Was die Empfindlichkeit der Messung anbelangt, so betrug c_x etwa 100° = 500 cm. Da der mittlere Fehler ± 0,10° betrug, so folgt daraus, daß sich noch Änderungen der DK. um 1‰ nachweisen ließen.

Bei der *Temperaturmessung* wurde auf den Bau eines eigentlichen Thermostaten verzichtet. Der Meßkondensator wurde in ein Dewargefäß von 12 cm lichter Weite eingehängt, das mit einer Badeflüssigkeit (Wasser oder Paraffinöl) gefüllt war. Gemessen wurde die Temperatur zwischen 0° und 50° mit einem in C_x neben das Dreiplattensystem eingetauchten Normalthermometer, das in $^1/_5$ Grade geteilt war und $^1/_{20}$ Grad abzuschätzen gestattete, von 50° bis 100° mit einem in Grade geteilten Thermometer, von dem sich $^1/_4$ Grad noch gut schätzen ließ. Beide waren nach einem geeichten Thermometer geprüft und entsprechend korrigiert.

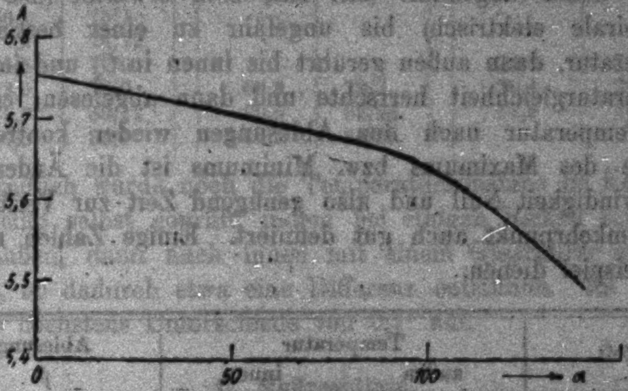


Fig. 5.

1‰ der DK. war wie erwähnt die Versuchsfehlergrenze. Das entspricht ungefähr einer Temperaturänderung von 0,2°. Während einer Ablesung mußte also die Temperatur auf wenigstens 0,2° konstant bleiben.

Bei den Messungen wurden 2 Wege eingeschlagen. Beim Wasser wurde einfach auf 0° bzw. 100° abgekühlt bzw. erwärmt und dann die Anordnung unter Rühren im Bad sich selbst überlassen. Zwischen 0° und 50° dauerte eine Meßreihe von 10° 1—5 Stunden, die Temperatur blieb also $^1/_2$ Minute auf $^1/_{10}$ Grad konstant. Eine Ablesung erforderte aber nur 15 Sekunden Zeit. Bei höheren Temperaturen war zwar die Konstanz geringer, aber auch die Empfindlichkeit der DK.-Messung infolge der Leitfähigkeit, so daß dort eine Unsicherheit von etwa $^1/_2$ Grad bzw. $^1/_4$ Proz. besteht.

Bei Lösungen ließ sich diese Methode aus später zu erörternden Gründen nicht anwenden. Außerdem war dort die Empfindlichkeit infolge der hohen Leitfähigkeit geringer, so daß es wünschenswert war, mehrere Ablesungen bei der gleichen Temperatur zu machen und das Mittel daraus zu nehmen. Es wurde daher abgekühlt (mit Eis) bzw. erwärmt (mit einer Heizspirale elektrisch) bis ungefähr zu einer bestimmten Temperatur, dann außen gerührt bis innen in C_2 und im Bad Temperaturgleichheit herrschte und dann abgelesen, endlich die Temperatur nach den Ablesungen wieder kontrolliert. Infolge des Maximums bzw. Minimums ist die Änderungsgeschwindigkeit Null und also genügend Zeit zur Verfügung, der Umkehrpunkt auch gut definiert. Einige Zahlen mögen als Beispiel dienen.

Zeit	Temperatur		Ablesung	
	außen	innen	β	
9^{47}	9,0	10,2	69/4	69/4
9^{55}	9,3	9,8	5	
10^{03}	9,5	9,6	2	
10^{06}	9,7	9,6	5	
10^{57}	31,0	29,3		
11^{04}	30,0	29,8	74/22	
11^{06}	30,0	29,8	22	
1^{30}	62,0	60,0	87/14	
1^{15}	60,5	60,5	14	
1^{17}	60,0	60,5	13	

Die auf die beiden Methoden gewonnenen Kurven stimmen innerhalb der Versuchsfehler überein. Bei hohen Temperaturen muß nur zum Schutz gegen Verdampfen mit einem Kork etwas undicht verschlossen sein. Als Beleg mögen folgende Reihen (vgl. nächste Seite oben) dienen (man sieht daraus auch, daß die bei (2) anwesende Heizspirale im Paraffinbad infolge der guten Abschirmung völlig einflußlos ist).

Die Werte geben zugleich ein Bild von der Reproduzierbarkeit der Messungen.

Wasser					
t	*α*	*t*	*α*	*t*	*α*
1. Methode 15./10. 23.		2. Methode 1./11. 23.		Mittelwerte aus 2—4 Ablesungen 5./11. 23.	
↓ 99,0	69/3	↑		↑	
98,8	69/13				
97,0	69/21				
92,9	70/28	95,5	70/1	95,0	70/3
88,8	72/12			88,2	72/19
83,5	74/5	83,8	74/6	82,4	74/20
80,5	75/1				
77,5	76/12				
75,5	77/0			74,4	77/16
73,0	78/0	69,8	79/7	70,4	79/1
66,8	80/12	60,5	82/28	69,9	79/10
59,5	83/1	55,5	84/26		

Endlich wurde noch die Temperaturkonstanz im Kondensatorgefäß selbst geprüft, indem bei einigen Reihen zunächst nur außen, dann auch innen mit einem Glasrührer gerührt wurde, ob dadurch etwa eine Differenz entstünde. Es traten jedoch höchstens Unterschiede von 0,1° auf.

C. Meßresultate.

1. Wasser.

Die angegebenen Werte sind einmalige Ablesungen.

t	$\alpha = \beta_0 - \beta$	$s = \frac{A \cdot \alpha - 24}{7{,}00}$	Datum	t	$\alpha = \beta_0 - \beta$	$s = \frac{A \cdot \alpha - 24}{7{,}00}$	Datum
↓ 0,0	110/5	87,90	14./8.	6,2	107/1	85,49	14./8.
0,05	110/4	87,84		6,4	106/25	85,33	
0,1	110/2	87,80		6,6	106/21	85,23	
0,3	110/0	87,74	Wasser als Temperaturbad	6,8	106/19	85,20	Wasser als Temperaturbad
0,7	109/23	87,56		7,0	106/16	85,10	
1,1	109/14	87,30		7,3	106/13 } Mittelwerte	85,04	
1,5	109/7	87,11		7,6	106/8	84,91	
2,0	109/3	87,00		7,8	106/7	84,89	
2,4	108/25	86,79		8,0	105/28	84,60	
2,8	108/18	86,69		8,2	105/25	84,57	
3,3	108/15	86,60		8,8	105/15	84,31	
3,5	108/10	86,46		9,4	105/7	84,11	
3,6	108/8	86,41		9,8	105/2	83,97	
3,95	108/3	86,29		10,6	104/21	83,71	
4,3	107/25	86,07					
4,5	107/23	86,03		12,0	104/3	83,27	23./2.
5,0	107/16	85,83		12,1	103/23	83,02	
5,4	107/13	85,76		12,6	103/17	82,87	
5,9	107/5	85,54		14,0	102/23	82,29	

1. Wasser (Fortsetzung).

Die angegebenen Werte sind einmalige Ablesungen.

t	$\alpha = \beta_0 - \beta$	$s = \frac{A \cdot \alpha - 24}{7,00}$		Datum	t	$\alpha = \beta_0 - \beta$	$s = \frac{A \cdot \alpha - 22}{7,00}$		Dat
14,8	102/17	82,13	Wasser als Temperaturbad	28./2.	34,7	92/7	74,07	Paraffinöl als Temperaturbad	24./
14,9	102/9	81,89			35,7	91/18	73,44		
15,0	102/12	81,99			36,4	91/5	73,30		
15,2	102/11	81,99			37,3	91/3	73,23		
15,5	102/3	81,77			38,8	90/14	72,76		
15,7	102/2	81,77			39,0	90/7	72,51		
16,2	101/27	81,60			41,7	89/4	71,64		
16,8	101/8	81,16			43,5	88/23	71,40		
					45,4	87/29	70,74		
17,2	101/2	80,00		28./2.	46,9	87/1	69,93		
17,9	100/22	80,69			49,0	86/8	69,39		
18,2	100/14	80,56			50,1	85/20	68,93		
19,3	99/22	79,90		26./2.	51,5	85/0	68,39		
20,3	99/11	79,67			53,9	84/3	67,69		
20,9	99/1	79,34			55,4	83/13	67,09		
21,25	99/6	79,50			57,5	82/28	66,69		
23,8	97/28	78,51			59,1	82/18	66,29		
24,1	97/14	78,21			59,4	81/23	65,93		
25,0	97/1	77,81			63,6	80/17	64,89		
25,7	96/18	77,47			66,1	79/20	64,31		
25,7	96/14	77,47			68,6	78/19	63,26		
26,8	96/1	77,03			70,0	78/1	62,77		
27,5	95/21	76,81			71,9	77/14	62,39		
27,9	95/21	76,81			75,5	76/16	61,60		
28,9	95/7	76,43			79,0	75/16	60,80		
30,4	94/6	75,63			84,5	73/23	59,43		
					89,5	72/10	58,21		
29,45	94/25	76,10		24./2.	91,3	71/21	57,46		
30,2	94/24	76,10			95,0	70/18	56,89		
30,2	94/27	75,94	Paraffinöl als Temperaturbad		95,9	70/6	56,57		
30,3	94/16	75,86			98,7	68/27	55,51		
30,4	95/6	76,48			97,0	69/4	55,81		
31,3	93/27	75,40			94,8	70/0	56,29		
33,2	93/6	74,94			90,3	71/16	57,60		
33,3	93/1	74,70			81,5	74/19	60,07		
33,6	92/12	74,23			78,5	77/10	62,33		

Die Kurve IV (Fig. 6) zeigt im allgemeinen eine konkave Krümmung. Besonders bei 4° zeigt nicht das geringste Auffällige, von einem Umkehren gar nicht zu sprechen.

Die konkave Krümmung scheint nur an einer Stelle bei etwa 8° in die entgegengesetzte umzuschlagen. Ein Temperaturfehler ist kaum vorhanden, da das Thermometer an dieser Stelle keinen unregelmäßigen Gang zeigt. Außerdem wurde die Kurve auf- und abwärts gemessen, ohne systematische

Abweichungen zu zeigen. Eine Unstetigkeit des Drehkondensators ist auch nicht dafür verantwortlich zu machen. Es wurde nämlich der Brückennullpunkt durch Einschalten eines anderen C_2 von 152/20 nach 160/0 verlegt.

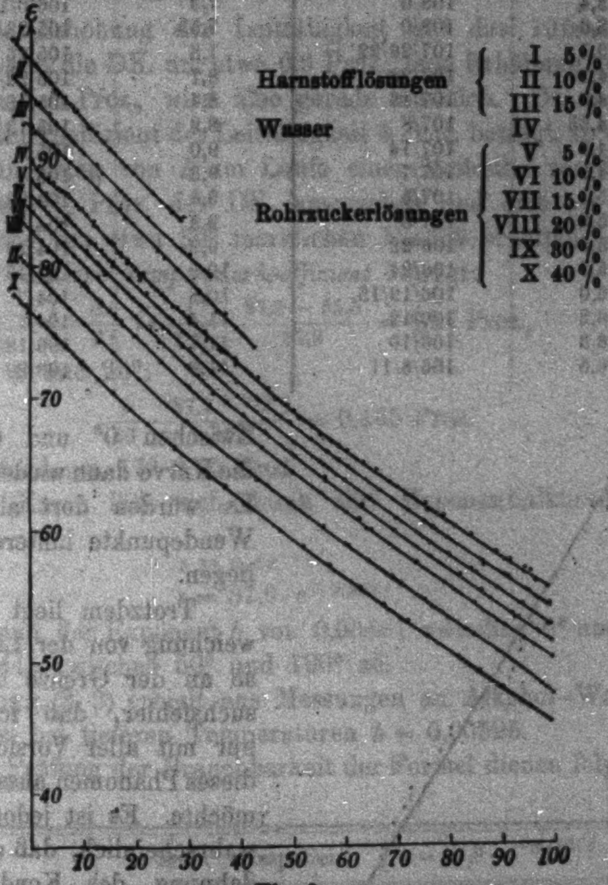


Fig. 6.

Temperaturabhängigkeit der DK.

Die so aufgenommene Kurve 1c (Fig. 7) zeigt den Gang sogar besonders deutlich. Es wurde daher bei ihr nach der Methode der kleinsten Quadrate die Steigung zwischen 5,7° und 8° bzw. 8° und 10,8° bestimmt.

$$\text{ZnAg}\ \varphi = -0{,}4086 \qquad -0{,}5985$$

$$\varphi = -22^\circ 13' \qquad -30^\circ 54' .$$

Meßergebnisse zwischen 3° und 12°.

t	a	t	a
3,3	108/0	6,8	106/10
3,35	108/1	7,0	106/3/5
3,4	108/0	7,3	106/0/1
3,6	108/0	7,55	105/28/24
3,7	107/26/22	7,8	105/26/27/27
4,1	107/22	8,1	105/22/22/18
4,3	107/16	8,4	105/18
4,55	107/8	8,9	105/13/10/12
4,6	107/14	9,0	105/8
4,9	107/7	9,3	105/4
5,1	107/5	9,6	104/23/28/25
5,2	107/3	9,8	104/12
5,6	106/22	9,9	104/19
5,7	106/24	10,2	104/15
6,0	106/19/15	10,8	104/7
6,2	106/12	11,4	104/1
6,3	106/10	11,7	103/18/23
6,5	106/8/11	11,8	103/20

Zwischen 0° und 6° wird die Kurve dann wieder steiler. Es würden dort also zwei Wendepunkte hintereinander liegen.

Trotzdem liegt die Abweichung von der Linearität so an der Grenze der Versuchsfehler, daß ich mich nur mit aller Vorsicht über dieses Phänomen aussprechen möchte. Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, daß die Ausdehnung des Kondensators durch die Erwärmung (der Koeffizient liegt bei Glas und Platin bei $6 \cdot 10^{-6}$ und $9 \cdot 10^{-6}$) dabei im Spiele ist.

Endlich wurde der Einfluß der Leitfähigkeit des Wassers auf die DK. untersucht. Es stellte sich näm-

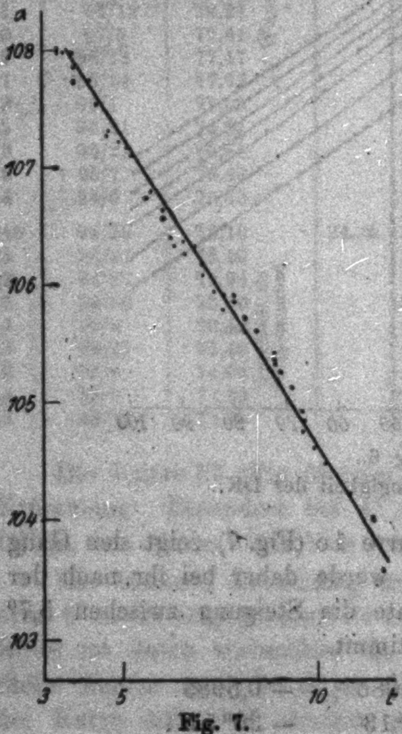


Fig. 7.

lich heraus, daß reinstes Wasser eine etwas höhere DK. hatte als besser leitendes.

	$t =$	15,2°	14,0°	15,0°	14,8°	12,1°
$k = 3{,}8 \cdot 10^{-6}$	$\alpha =$	102/12	102/23	102/9	102/17	104/3
$1{,}5 \cdot 10^{-5}$				102/4	102/11	103/29
$3{,}2 \cdot 10^{-5}$		101/25	102/0			

Eine Erhöhung der Leitfähigkeit auf das 10fache erniedrigt also die DK. um etwa 0,6 Proz., eine Erhöhung auf das 4fache um 2 Proz., wird also gerade merklich. Da nun der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit 5 Proz. beträgt, so würde die Veränderung von K im Laufe einer Meßreihe von 0° bis 100° etwa $^1/_2$ Proz. der DK. ausmachen und erst bei einer Erwärmung von etwa 30° merklichen Einfluß erhalten.

Der mittlere *Temperaturkoeffizient* beträgt:

$$\frac{1}{\varepsilon_0}\,\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{100} \cdot \frac{87{,}9 - 55{,}5}{87{,}9} = 0{,}37 \text{ Proz.},$$

zwischen 0 und 20°:

$$\frac{1}{20} \cdot \frac{87{,}9 - 79{,}7}{87{,}9} = 0{,}465 \text{ Proz.}$$

Drude fand um 17° 0,45 Proz.

Die Kurve läßt sich durch eine Exponentialkurve annähern:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot e^{-bt},$$

$$\varepsilon = 87{,}9 \cdot e^{-0{,}0047\,t},$$

doch nimmt der Exponent b von 0,00481 zwischen 0° und 50° auf 0,00445 zwischen 50° und 100° ab.

Abegg (2, 3) erhielt aus Messungen an Alkohol–Wassergemischen bei tieferen Temperaturen $b = 0{,}00525$.

Zur Prüfung der Brauchbarkeit der Formel dienen folgende Zahlen:

t	ε beob. (interpoliert)	$\varepsilon = 87{,}9 \cdot e^{-0{,}0047\,t}$ ber.
0	87,9	87,9
10	84,0	83,9
20	79,4	80,0
30	76,0	76,4
40	72,3	72,8
50	69,1	69,5
60	65,8	66,3
70	63,0	63,3
80	60,4	60,4
90	57,8	57,6
100	55,3	55,0

2. Rohrzuckerlösungen.

Die Kurven 2 sind nach der 2. Methode aufgenommen, so daß jeder Punkt das Mittel aus 2—4 Ablesungen bei konstanter Temperatur ist. Die Punkte sind teils aufwärts in Paraffinöl, teils abwärts in Wasser aufgenommen.

(p = Gewichtsprozente.)

$p = 5$			$p = 10$				$p = 15$		
t	s	Datum	t	Datum	s	Datum	t	s	Dat
0 ↓ in Wasser	86,64	9./10.	0° ↑		85,49	19./10.	0,8 ↑	84,54	23./
0,7	86,21		2,2		84,54		−0,6	84,51	
1,3	86,06		3,3		84,04		0,2	84,20	
1,6	85,81		5,4		83,18		1,2	83,73	
2,7	85,51		8,2		81,97		2,4	83,18	
3,3	85,17		10,7		81,11		4,2	82,41	
4,0	84,91		12,9		80,17		6,0	81,78	
4,2	84,80		14,0		79,66		8,2	80,81	
5,2	84,39		14,6		79,41		9,95 10,0	80,09	
5,6	84,14		14,2		79,56	20./10.			
6,4	83,74		18,4		77,87		13,0	78,94	
7,0	83,49						14,9	78,06	
8,1	83,19		19,0	10./11.	77,77	6./11.	15,5	77,88	
8,1	83,09								
8,65	82,81		19,5	6./11.	77,50		15,5	77,86	24./
9,4	82,69		20,9		76,97		19,7	76,26	
10,4	82,20		25,3		75,23		24,5	74,84	
11,4	81,80		29,0		73,83		29,85	72,36	
12,3	81,46		34,0		71,97		34,75	70,29	
13,5	81,03		39,5		70,10		40,5	68,67	
			44,6		68,37		44,7	67,26	
14,43	80,66	18./10.	49,6		66,76		49,8	65,69	
7,6 ↓ in Paraffinöl	83,86	10./10.	50,5		66,49		56,3	63,86	
9,2	82,77		55,2		65,04		56,5	63,64	
11,8	81,59		60,0		63,56		63,5	61,69	
13,3	81,01		64,9		62,14		69,5	59,79	
13,5	80,94		69,5		60,91		69,7	59,93	
13,8	80,96		76,5		58,90		76,5	57,89	
13,95	80,81		80,0		58,01		81,8	56,58	
			84,5		56,80		82,2	56,44	
15,6	80,17	22./10.	85,1		56,64		86,5	55,30	
17,5	79,41		89,1		55,40		88,2	54,40	
18,8	78,94		94,3		54,10		88,4	54,76	
19,4	78,73	5./11.	99,0		52,59		92,9 94,3	53,21	
22,3	77,81		99,3		52,56				
26,9	75,91						92,5	53,37	
29,8	74,77						97,5	51,97	
30,0	74,66						99,0	51,78	
37,7	71,84						99,3	51,53	
43,5	69,86								
49,5	67,97								
53,6	66,76								

(*p* = Gewichtsprozente. Fortsetzung.)

p = 5			*p* = 10				*p* = 15		
t	*ε*	Datum	*t*	Datum	*ε*	Datum	*t*	*ε*	Datum
56,5	65,73	6./11.							
60,6	64,56								
66,7	62,80								
76,7	60,14								
79,8	59,30								
86,8	57,37								
91,6	56,11								
92,1	56,11								
92,3	56,29								
95,5	55,17								
97,0	54,66								
97,6	54,53								
99,0	54,33								
99,3	54,16								

in Paraffinöl

p = 20		*p* = 30		*p* = 40		Datum
t	*ε*	*t*	*ε*	*t*	*ε*	
− 1,5	83,26	− 2,15	80,66	− 3,5	78,00	3./11.
0	82,77	− 1,7	80,50	− 3,2	77,93	
1,7	81,99	0	79,69	− 1,2	77,19	
3,3	81,33	2,6	78,70	0,4	76,60	
5,3	80,43	5,0	77,71	1,1	76,19	
7,9	79,39	6,9	76,89	4,15	74,93	
10,45	78,40	10,15	75,68	6,6	73,96	
13,55	77,23	13,25	74,37	9,6	72,67	
16,4	76,03	15,5	73,58	12,9	71,43	
17,1	75,83	15,75	73,47	14,9	70,71	
17,4	75,47			15,5	70,46	
15,4	76,54	15,5	73,53	17,4	69,81	5./11.
15,8	76,40	15,7	73,41	18,9	69,37	
19,9	74,63	20,7	71,50	19,1	69,26	10./11.
24,9	72,81	26,5	69,43	22,4	68,07	
25,0	72,74	29,7	68,29	27,4	66,81	
30,1	70,84	34,1	66,76	33,1	64,54	
34	69,54	40,2	65,13	36,95	63,24	
38	67,84	43,3	63,77	41,9	61,75	
44	66,23	49,65	62,04	48,2	60,00	
50	64,37	56,2	60,19	52,2	58,90	
50	64,31	60.5	58,89	57,5	57,37	
54	62,81	60,8	58,79	63,2	55,76	
56	62,41	64,6	57,69	67,7	54,44	
60	61,37	69,0	56,43	72,4	53,07	
65	60,00	75,4	54 67	76,3	51,89	
69	58,00	79,5	53,39	81,6	50,34	
74	57,50	84,7	51,89	86,0	49,09	
79	55,90	89,5	50,47	90,4	47,89	
85	54,39	93,7	49,13	95,6	46,36	
89	53,04	94,3	49,21	100,7	44,53	
94	51,50	94,0	47,67			
99	50,06	99,5	47,31			
		99,8	47,16			

Leitfähigkeiten $K \cdot 10^5$ von Rohrzuckerlösungen.

+ %	0	5	10	15	20	30	40 %
0	0,25	0,46	0,70	0,70	0,80	0,65	0,5
20	0,45	0,85	1,1	1,2	1,35	1,35	1,1
40	0,51	1,25	1,65	1,85	2,1	2,3	2,1
75	1,05	2,15	2,9	3,25	3,75	4,15	3,85
100	2,0	3,25	4,5	4,9	5,3	6,4	6,5

Die Leitfähigkeiten (Fig. 8) gehen in Abhängigkeit von der Konzentration infolge der hohen Zähigkeit durch ein Maximum, das mit wachsender Temperatur nach zunehmenden Konzentrationen rückt. Ihre Werte genauer zu bestimmen hat wenig Wert, da sie zu sehr von zufälligen Verunreinigungen abhängen. So war bei etwa 15° die Leitfähigkeit einer 5proz. Lösung von

Käuflichem Zucker . . . $K = 1,4 \cdot 10^{-5}$
Saccharose . . . . $0,86 \cdot 10^{-5}$
umkristallisiertem Zucker . $0,55 \cdot 10^{-5}$

Ein Unterschied in der DK. war nirgends vorhanden. Im allgemeinen wurde mit von Grübler bezogener Saccharose gearbeitet. Nach einer Meßreihe bis 100° war die Leitfähigkeit meist gestiegen. Die Messungen der letzteren waren jederzeit reproduzierbar.

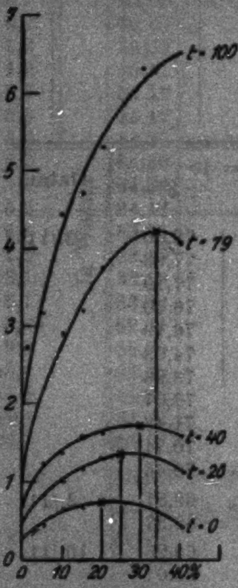


Fig. 8.

Bei den höchsten Konzentrationen von $K = 3 \cdot 10^{-5}$ an, begann das Kapazitätsminimum hinter dem Widerstandsminimum zurückzutreten, so daß die bei den höheren Temperaturen gemessenen Werte einen Fehler von etwa ± ¼ Proz. zeigen.

Die mittleren Temperaturkoeffizienten von ε betragen:

$$10\,\% \;\frac{1}{100} \cdot \frac{52,5 - 86,6}{86,6} = 0,392\,\%,$$

$$20\,\% \;\frac{1}{100} \cdot \frac{50,0 - 82,7}{82,7} = 0,395\,\%,$$

$$30\,\% \;\frac{1}{100} \cdot \frac{47,7 - 79,8}{79,8} = 0,403\,\%,$$

$$40\,\% \;\frac{1}{100} \cdot \frac{45,0 - 76,6}{76,6} = 0,412\,\%.$$

3. Harnstofflösungen.

Die Angaben sind Mittelwerte aus 2 bis 4 Ablesungen bei konstanter Temperatur, bei der 5 und 10proz. Lösung Mittel aus 2 bis 3 Meßreihen.

ε in Abhängigkeit von t

$p = 5$			$p = 10$			$p = 15$			Datum
− 1,7		90,73	− 3,5		94,44	− 4,3		97,30	26./7.
0,1		90,46	1,6		93,49	3,2		96,77	
1,6		89,74	0,1		92,83	2,3		96,30	
3,8		89,01	1,3		92,21	0,9		95,67	
5,1		88,47	3,4		91,47	0,5		95,23	
7,3		87,56	4,9		90,66	1,8		94,46	
8,9		87,01	6,8		89,80	2,9		94,13	
10,5		86,46	8,0		89,36	3,5		93,80	
12,5		85,67	8,6		89,14	4,6		93,31	
14,7		84,77	10,2		88,40	5,7		92,81	
16,9		84,67	12,5		87,53	6,3		92,71	
18,8		84,13	13,7		86,80	6,5	↓	92,61	
21,3		83,54	15,0		86,53	5,3	↑	93,03	27./7.
24,4		82,99	17,3		85,40	6,6		92,49	
28,0		82,30	19,0		84,87	7,4		92,08	
32,45		81,01	22,4		83,63	9,4		91,07	
35,4		79,60	30,2		80,47	11,3		90,27	
						12,55		89,87	
37,1		77,8	35,4		78,00	14,2		89,26	
39,1		76,48	34,9		77,89	15,9		88,43	
42,3		76,21	36,4		77,11	17,4		87,87	
42,6		75,04	39,9		75,39				
44,6		73,50	45,4	irreversibel	72,13	17,5		87,70	28./7.
45,8		72,29	45,4		71,46	19,8		86,83	
46,3	irreversibel	71,56	45,9		70,10	23,4		85,44	
48,6		69,96	49,4		66,20	26,8		83,90	
51,1		69,03	56,3		61,24	28,7		82,90	
54,9		66,23	56,5		61,16	33,9	↓	80,80	
58,0		62,81	60,0	etwa	71,4				
60,5		60,81				36,5		78,91	
63,3	etwa	60,8				30,2		81,29	
						34,6		79,27	
nachher						39,5		76,46	
						43,3		74,31	
18,4		76,43				45,2	irreversibel	72,33	
						47,2		70,8	
						47,9		70,3	
						50,0		68,0	
						53,0		67,6	
						58,0		66,8	

Leitfähigkeiten $K \cdot 10^{+6}$

p = 5			p = 10			p = 15		
13./7.	– 0,6	0,675	12./7.	16,2	1,75	26./7.	– 4,7	1,35
	0,8	0,735		19,1	1,88		2,7	1,55
	6,0	0,835		36,4	3,74		2,9	1,83
	8,4	0,89		39,9	4,75		4,6	1,91
	10,4	0,975		45,4	5,23		5,7	1,98
18./7.	11,0	1,09		46,0	7,35	27./7.	5,4	2,2
	13,6	1,1		49,4	11,4		7,4	2,35
	18,4	1,2		56,3	17		17,4	2,75
	19,8	1,38		60,0	30	28./7.	17,5	3,0
	22,2	1,48	13./7.	18°	24,8		26,8	3,5
	26,8	1,75					33,9	4,43
	31,5	1,9					37,5	5,3
	33,8	2,07				nach abkühlen 2 Std.		
	36,2	2,21					30,4	5,3
19./7.	– 0,7	1,07					34,6	5,85
	0,2	1,15					39,5	7,05
	7,4	1,38					43,2	8,0
	12,8	1,7					47,2	10,3
20./7.	18°	2,93					50,4	12,5
25./7.		4,0					53,3	29
frische Lösung:								
	18,1	1,23						
	24,4	1,46						
	32,4	1,86						
	39,1	2,1						
	42,3	2,45						
	42,6	2,68						
	44,6	2,9						
	48,65	3,4						
	51,1	4,75						
	53,9	6,2						
	60,5	12,2						
	63,3	30						
26./7.	18,4	14,5						

Das Verhalten des Harnstoffes ist abnorm. Nicht nur, daß er die DK. des Wassers erhöht, er verhält sich oberhalb etwa 35° irreversibel. Deswegen konnte bei ihm auch nur bei steigender Temperatur gemessen werden.

Unterhalb 35° sind die Kurven reproduzierbar und unabhängig von der Leitfähigkeit.

Bei höheren Temperaturen wurden die Lösungen jedoch unbeständig. Schon bei gewöhnlicher Temperatur blieb die Leitfähigkeit keine 24 Stunden konstant.

Eine Erklärung dieses Verhaltens ist nicht vorhanden. Die veränderte Lösung wurde einer chemischen Analyse unterworfen, die Hr. Dr. Raestrup in freundlichster Weise durchführte, doch war keine Zersetzung festzustellen, weder in Kohlensäure und Ammoniak.

III. Diskussion.

An der Hand der vorhandenen Versuchsergebnisse waren nun die gegebenen Theorien zu prüfen.

Debye (5) findet in erster Annäherung, daß die „wirksame DK.“ $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{d}$ sich zusammensetzt aus einem konstanten Glied, das von den Verschiebungselektronen, und einem, das von den festen Dipolmomenten herrührt:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{N e^2}{f} + \frac{N \mu^2}{3kT}\right)$$

wo f die Konstante der quasiel. Bindung, N die Zahl der Moleküle in ccm, μ das Dipolmoment bedeutet. Demnach ist

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{d} = c + \frac{a}{T}, \text{ wo } a\, c\, \mu^2.$$

Für dipollose Dielektrika ergibt sich also die Clausius-Mosottische Beziehung $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{d} = c$. Das von den Dipolen herrührende Glied nimmt mit wachsendem T ab, entsprechend dem Gleichgewicht zwischen der Wärmebewegung und der Richtkraft des elektrischen Wechselfeldes. Demnach ist die Kurve $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{T}{d} = cT + a$ eine Gerade mit der Neigung c, aus deren Abschnitt a auf der Ordinatenachse sich μ ergibt, und die also für dipollose Flüssigkeiten durch den Nullpunkt geht. Negatives c oder a ist sinnlos.

Gans (9) erweiterte dieses Ergebnis insofern, als er noch den Einfluß der molekularen Felder berücksichtigte, die, weil nach allen Richtungen gleich wahrscheinlich, die unordnende Tendenz der Temperaturbewegung unterstützen, das Dipolglied also verkleinern. Er erhielt [man vgl. (15)]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{d} = C \pm \frac{A}{T}\Phi\left(\frac{T}{B}\sqrt{\frac{1}{d} - \gamma}\right), \text{ wo } \begin{matrix} A\, c\, \mu^2 \\ B\, c\, \mu^2 \end{matrix}$$

$$\gamma = \frac{3}{8\pi}\left(\frac{BC}{A}\right)^2.$$

Φ ist dabei eine von **Gans** berechnete Funktion, die sic asymptotisch dem Werte $\frac{\sqrt{\pi}}{8} = 0{,}4431$ nähert. Für groß Argumente, also für große T bzw. kleine d oder auch kleine μ (kleine B) wird das Molekularfeld einflußlos, die Formel geh in die **Debyesche** über.

C läßt sich nach dem Vorgang von **Isnardi** (15) experimentell bestimmen. Da nämlich bei den hohen optischen Frequenzen der Betrag der Deformationen allein übrig bleibt, berechnet sich C aus der Dispersionskurve:

$$C = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda_1^2}\right),$$

wo λ_0 die ultraviolette Eigenwellenlänge ist. Zieht man diesen Anteil ab, so bleibt allein der Beitrag der Orientationen übrig:

$$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d} - C = \frac{A}{T} \Phi\left(\frac{T}{B} \sqrt{\frac{1}{d} - \frac{8}{3\pi} \frac{B^2 C^2}{A^2}}\right)$$

oder

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \frac{T}{d} = \Phi\left(\frac{T}{B} \sqrt{\frac{1}{d} - \frac{8}{3\pi} \frac{B^2 C^2}{A^2}}\right).$$

Bei passender Wahl der Konstanten A und B müssen also die so umgerechneten Werte auf der Kurve Φ liegen (während nach **Debye** sie konstant $\doteq \frac{\sqrt{\pi}}{4}$ sein müßten.

1. Wasser.

T	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	$\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{T}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} T$
273	0,9666	1,00013	0,9667	263,9	263,9
283	0,9651	27	0,9654	273,2	273,1
293	0,9633	1,00177	0,9650	282,7	282,2
303	0,9616	435	0,9657	292,6	291,3
313	0,9596	782	0,9673	302,8	300,4
323	0,9578	1,01207	0,9694	313,1	309,4
333	0,9558	1705	0,9721	323,7	318,3
343	0,9537	2270	0,9753	334,5	327,1
353	0,9520	2899	0,9796	345,8	336,1
363	0,9449	3590	0,9840	357,2	344,8
373	0,9477	1,04348	0,9888	368,8	353,7

Die Werte für 2 wurden aus den gemessenen Kurven interpoliert.

Vergleicht man die in der Tabelle angegebenen Werte zunächst mit der **Debyeschen** Theorie, so ergibt sich ein Widerspruch. Nach **Debye** muß der charakteristische

Ausdruck mit wachsendem T abnehmen. Nun hatte Debye zunächst den Faktor $1/d$ weggelassen, d. h. den Mittelwert von d in a und c hereingezogen. Tut man dies, so besteht wirklich eine Abnahme (Fig. 9); bei Berücksichtigung von $1/d$ steigt er bald wieder an. Dementsprechend ist auch $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}\,\frac{T}{d}$ keine lineare Funktion von T. Nähert man die Kurve trotzdem etwas kühn durch eine Gerade an, so erhält man

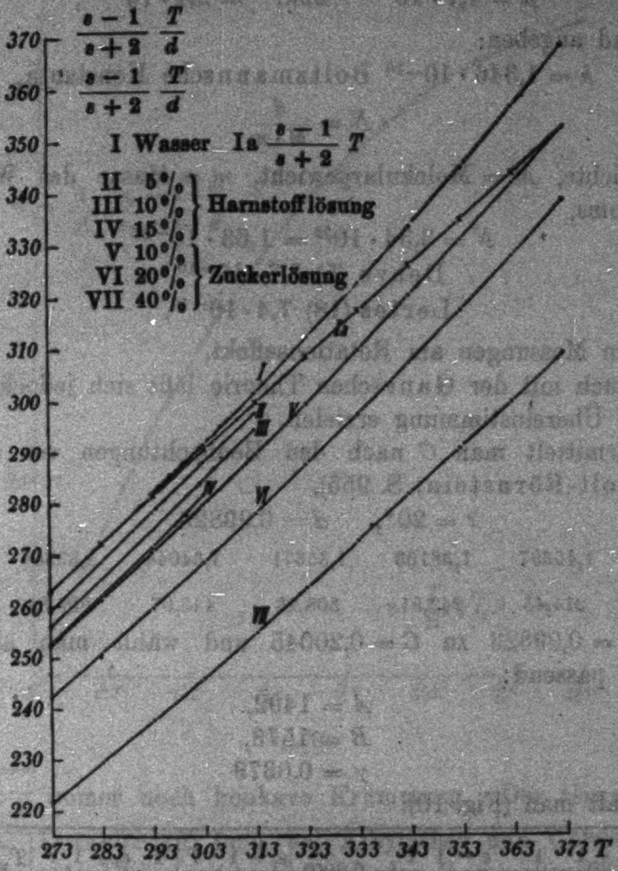


Fig. 9.

Zur Debyeschen Theorie.

bei Berücksichtigung von $1/d$ $a = 10{,}5$

ohne Berücksichtigung von $1/d$ $a = 19{,}4$

daraus berechnet sich:

$$\mu = \frac{3}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{k\,a}{N}}$$

$$\mu = 1{,}7 \cdot 10^{-19} \quad \text{bzw.} \quad = 2{,}4 \cdot 10^{-19},$$

während angeben:

$$k = 1{,}346 \cdot 10^{-16} \text{ Boltzmannsche Konstante},$$

$$N = \frac{d}{M \cdot m}$$

d = Dichte, M = Molekulargewicht, m = Masse des Wasserstoffatoms,

$$N = 3{,}34 \cdot 10^{22} = 1{,}63 \cdot 10^{-24},$$

Debye (5) $5{,}7 \cdot 10^{-19}$,

Lertes (18) $7{,}4 \cdot 10^{-19}$,

aus den Messungen am Rotationseffekt.

Auch mit der Gansschen Theorie läßt sich jedoch keine völlige Übereinstimmung erzielen.

Ermittelt man C nach den Beobachtungen von Brühl (Landolt-Börnstein, S. 955),

$$t = 20^\circ, \quad d = 0{,}99823.$$

$t = 20^\circ$						
n	1,40397	1,38108	1,35671	1,34044	1,33304	1,32887
λ	214,45	242,81	308,23	448,07	589,32	768,24

mit $d = 0{,}99823$ zu $C = 0{,}20045$ und wählt man als am besten passend:

$$A = 1492,$$
$$B = 1573,$$
$$\gamma = 0{,}0379$$

so erhält man (Fig. 10):

T	$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\,\frac{1}{d} - 0{,}2005$	$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{d}$	$\frac{1}{A} \cdot \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{d}$	$\frac{T}{B}\sqrt{\frac{1}{d} - \gamma}$
273	0,7662	209,2	0,1401	0,1664
283	0,7649	216,5	0,1451	0,1765
293	0,7645	224,0	0,1501	0,1829
303	0,7652	231,9	0,1554	0,1894
313	0,7668	240,0	0,1609	0,1960
323	0,7689	248,4	0,1665	0,2027
333	0,7716	256,9	0,1722	0,2095
343	0,7748	265,8	0,1781	0,2164
353	0,7791	275,0	0,1843	0,2234
363	0,7835	284,4	0,1906	0,2308
373	0,7883	294,0	0,1971	0,2378

Die gemessenen Werte der beiden letzten Spalten liegen jedoch icht auf der theoretischen Φ-Kurve; sie zeigen trotz der Maßstabsdehnung der Temperaturachse infolge des Faktors

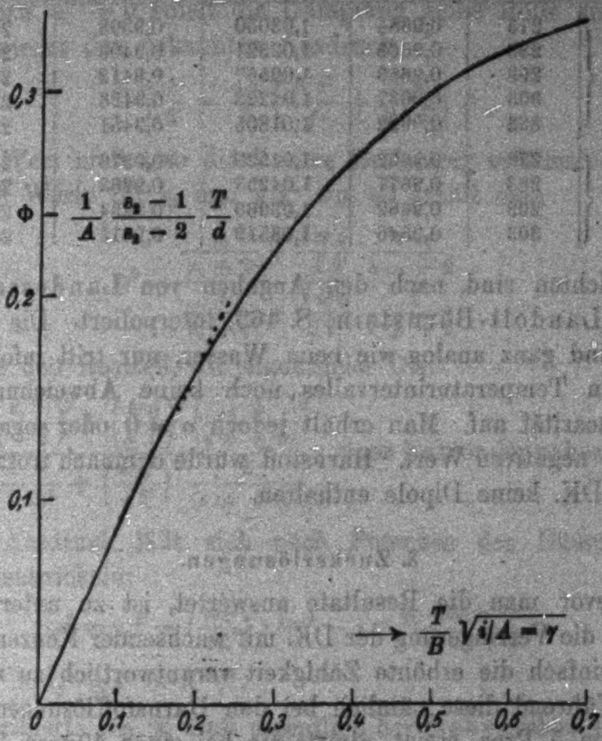


Fig. 10.

$\sqrt{\frac{1}{d} - \gamma}$ immer noch konkave Krümmung. Der Grund ist fraglich. **Isnardi** (15) fand bei Äthyläther und Chloroform eine sehr gute Übereinstimmung mit der **Ganssch**en Theorie.

2. Harnstofflösungen.

	T	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	d	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\,\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\,\frac{T}{d}$
$p = 5$	273	0,9675	1,01540	0,95285	260,1
	283	0,9661	1,01388	0,9529	269,5
	293	0,9646	1,01167	0,9535	279,4
	303	0,9629	1,00914	0,9542	289,1
	323	0,9611	1,00528	0,9561	299,2

Harnstofflösungen. (Fortsetzung.)

	T	$\frac{s-1}{s+2}$	d	$\frac{s-1}{s+2}\,\frac{1}{d}$	$\frac{s-1}{s+2}\,\frac{T}{d}$
$p = 10$	273	0,9684	1,03030	0,9398	256,6
	283	0,9669	1,02821	0,9403	266,1
	293	0,9653	1,02567	0,9412	275,8
	303	0,9637	1,02223	0,9428	285,6
	323	0,9622	1,01805	0,9451	295,8
$p = 15$	273	0,9692	1,04520	0,9273	253,2
	283	0,9677	1,04253	0,9283	262,7
	293	0,9662	1,03960	0,9294	272,3
	303	0,9646	1,03519	0,9318	282,3

Die Dichten sind nach den Angaben von Landessen und Roth (Landolt-Börnstein, S. 463) interpoliert. Die Ergebnisse sind ganz analog wie beim Wasser, nur tritt infolge des geringen Temperaturintervalles noch keine Abweichung von der Linearität auf. Man erhält jedoch $a = 0$ oder sogar einen kleinen negativen Wert. Harnstoff würde demnach trotz seiner hohen DK. keine Dipole enthalten.

3. Zuckerlösungen.

Bevor man die Resultate auswertet, ist zu untersuchen, ob für die Verringerung der DK. mit wachsender Konzentration nicht einfach die erhöhte Zähigkeit verantwortlich zu machen ist. Während diese nämlich bei den Harnstofflösungen höchstens um 5 Proz. steigt, nimmt sie bei einer 40proz. Zuckerlösung etwa den 5fachen Wert des Wassers an, was ja schon im Verhalten der Leitfähigkeiten zum Ausdruck kam. Die DK. bedürfen also eventuell einer gewissen Korrektur. Debye selbst gibt in seiner Theorie der anomalen Dispersion (6) eine Antwort auf diese Frage. Er berücksichtigt dort die Dämpfung der Dipole und erhält dementsprechend für den charakteristischen Ausdruck einen komplexen Wert (n = komplexer Brechungsindex):

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{N e^2}{f} + \frac{N\mu^2}{2kT}\,\frac{1}{1+\frac{i w \varrho}{kT}}\right)$$

wo:

$$\varrho = \gamma \pi \eta a^3$$

w Kreisfrequenz, η innen Reibung, a Moleküldurchmesser, ür w bzw. $\eta \to \infty$ bleibt wieder das erste konstante Glied übrig

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3}\,\frac{N e^2}{f},$$

ür w bzw. $\eta \to 0$ spielt die Dämpfung keine Rolle und man rhält wieder den bekannten Ausdruck

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{N e^2}{f} + \frac{N \mu^2}{2kT}\right).$$

Dieser Wert muß also die lineare Beziehung erfüllen. Führt man die Werte für ε_0 und ε_∞ ein, so erhält man

$$n^2 = \frac{\dfrac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + 2} + \dfrac{i w \varrho}{k T}\,\dfrac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty + 2}}{\dfrac{1}{\varepsilon_0 + 2} + \dfrac{i w \varrho}{k T}\,\dfrac{1}{\varepsilon_\infty + 2}},$$

bzw. für den Realteil, die eigentliche DK.

$$\varepsilon^2 = \frac{\left(\dfrac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 + 2}\right)^2 + \left(\dfrac{w \varrho}{k T}\right)^2 \left(\dfrac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty + 2}\right)^2}{\dfrac{1}{(\varepsilon_0 + 2)^2} + \left(\dfrac{w \varrho}{k T}\right)^2 \dfrac{1}{(\varepsilon_\infty + 2)^2}} \cdot \text{einen Faktor der nahezu} = 1.$$

Dieser Ausdruck läßt sich nach Potenzen des Dämpfungsgliedes entwickeln:

$$\varepsilon^2 = \varepsilon_0^2 - \left(\frac{w \varrho}{k T}\right)^2 \cdot (\varepsilon_0^2 - \varepsilon_\infty^2)\,\frac{(\varepsilon_0 + 2)^2}{(\varepsilon_\infty + 2)^2}$$

$$\varepsilon_0^2 = \varepsilon^2 + A^2 \eta^2 .$$

Die korrigierte DK. ε_0 muß eigentlich der Debyeschen Theorie genügen. Nun läßt sich die Größe des Zusatzgliedes abschätzen, wenn man angenähert setzt

$\varepsilon_\infty = 2$ (dem optischen Wert),

$\varepsilon_0 = 80$ (dem Wasserwert);

da ferner

$\eta_{\max} = 0{,}15$ (40proz. Lösung bei 0°)

$w = 6 \cdot 10^5$ $\lambda = 500$ m

a etwa $= 10^{-7}$

ergibt sich, daß das Korrektionsglied prozentual unter 1 ‰ bleibt, selbst bei Annahme dieses großen Moleküldurchmessers. Die gemessenen ε bedürfen daher keiner Korrektur, die Abnahme mit der Konzentration ist nicht auf die Zähigkeit zurückzuführen. Dem entsprechen folgende Tabellen:

	T	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	d	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\,\frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\,\frac{T}{d}$
	273	0,9661	1,04135	0,9278	253,3
	283	0,9640	1,04016	0,9267	262,3
	293	0,9622	1,03814	0,9268	271,6
	303	0,9602	1,03530	0,9275	281,0
	313	0,9583	1,03165	0,9289	290,7
10 %	323	0,9562	1,02720	0,9309	300,7
	333	0,9542	1,02198	0,9337	310,9
	343	0,9521	1,0162	0,9370	221,4
	353	0,9500	1,0099	0,9407	332,1
	363	0,9477	1,0032	0,9446	342,9
	373	0,9458	0,9959	0,9488	353,9
	273	0,9646	1,08546	0,8887	242,6
	283	0,9627	1,08353	0,8884	251,5
	293	0,9608	1,08096	0,8889	260,4
	303	0,9588	1,07767	0,8898	269,6
	313	0,9568	1,07366	0,8912	279,1
20 %	323	0,9548	1,06898	0,8931	288,5
	333	0,9526	1,06356	0,8957	298,3
	343	0,9504	1,0575	0,8987	308,3
	353	0,9480	1,0509	0,9021	318,4
	363	0,9458	1,0439	0,9055	328,7
	373	0,9423	1,0363	0,9093	339,2
	273	0,9611	1,18349	0,8127	221,9
	283	0,9597	1,18020	0,8132	230,1
	293	0,9577	1,17645	0,8141	238,5
	303	0,9554	1,17214	0,8151	247,0
	313	0,9534	1,16759	0,8165	255,6
40 %	323	0,9511	1,16248	0,8181	264,3
	333	0,9487	1,15693	0,8200	273,1
	343	0,9459	1,1502	0,8224	282,7
	353	0,9431	1,1430	0,8251	291,3
	363	0,9399	1,1354	0,8278	300,5
	373	0,9362	1,1272	0,8305	309,0

Die Dichten sind aus Landolt-Börnstein (S. 464, 5. Aufl.) entnommen, oberhalb 60° wurden sie analog der Wasserkurve extrapoliert.

Die Ergebnisse sind denen des Wassers ganz entsprechend, nur ergibt sich für den Abschnitt a der Wert 0.

Wenn auch der Einfluß der Zähigkeit bei den hier benützten Frequenzen noch nicht merklich wird, so läßt sich doch andererseits aus dem angegebenen η berechnen, bei welchen Wellenlängen anomale Dispersion auftreten müßte. Das ist der Fall, wenn

$$\frac{w\,\varrho}{k\,T} = \frac{8\pi\,\eta\,a^3\,w}{k\,T} \sim 1 \text{ ist.}$$

Setzt man η einer 40proz. Lösung bei Zimmertemperatur entsprechend = 0,08, so erhält man für

$$a = 1{,}10^{-8} \qquad \nu = 3{,}10^{9} \qquad \lambda = 10 \text{ cm in Luft}$$
$$a = 3{,}10^{-8} \qquad \nu = 3{,}10^{8} \qquad \lambda = 1 \text{ m.}$$

Mit der hier gefundenen Konzentrationsabhängigkeit sind Angaben anderer Autoren qualitativ im Einklang.

Harrington (13) arbeitete wie ich bei $r = 5{,}10^{6}$. Seine Daten sind, wenn man vom Absolutwert absieht (seine Temperaturangaben sind nicht genau) in leidlicher Übereinstimmung, wenn man die Werte aus der molaren Konzentration mittels der bekannten spezifischen Gewichte in Gewichtsprozente umrechnet. Drude (7) und Führt (8) maßen beide mit Drahtwellen bei $\lambda = 75$ cm, $\nu = 4{,}10^{8}$. Ihre Kurven zeigen einen Abfall mit wachsender Konzentration, der, entsprechend der Formel $\varepsilon^2 + A^2\eta^2 = \varepsilon_0{}^2$ etwa quadratisch ist.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Versuchsanordnung geschildert, die es ermöglicht, DK. bis zu einer Leitfähigkeit von $\varkappa = 5 \cdot 10^{-5}$ zu messen.

2. Es werden damit die Temperaturabhängigkeiten von Wasser, Harnstoff- und Rohrzuckerlösungen zwischen 0° und 100° untersucht.

3. Die Meßresultate an Wasser werden mit der Debyeschen und GanSschen Theorie verglichen; sie zeigen mit der Debyeschen Theorie keine, mit der Ganßschen nur angenäherte Übereinstimmung.

4. Die Abhängigkeit von der Konzentration wird mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen und in qualitativer Übereinstimmung gefunden.

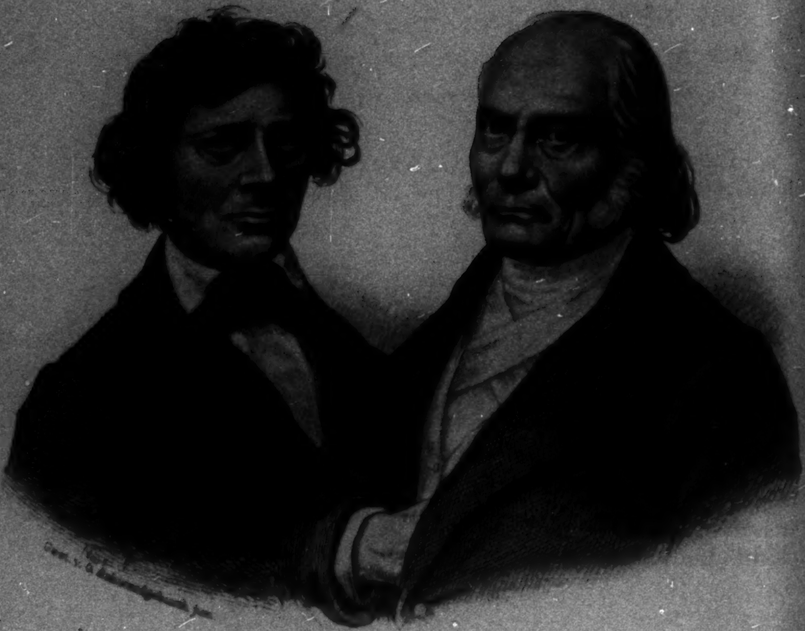
Literaturverzeichnis.

1) E. Schrödinger, Dielektrizität. Grätz, Handbuch für Elektrizität und Magnetismus I. S. 217ff.; daselbst auch Literatur bis Ende 1912.
2) Abegg, Ann. d. Phys. 60. S. 54. 1897.
3) Abegg, Ztschr. f. phys. Chem. 29. S. 242. 1899.
4) F. Banneitz, Ann. d. Phys. 59. S. 230. 1919.

5) P. Debye, Verh. d. Deutsch. phys. Gesellsch. 15. S. 777. 1913.
6) P. Debye, Phys. Ztschr. 13. S. 97. 1912.
7) P. Drude, Ztschr. f. phys. Chem. 23. S. 305. 1897.
8) R. Fürth, Ann. d. Phys. 70. S. 63. 1923.
9) R. Gans, Ann. d. Phys. 64. S. 498. 1921.
10) Giebe, Ztschr. f. Instrk. 31. S. 6. 1911.
11) Giebe, Jahrb. d. drahtl. Telegr. S. 442. 1920.
12) Giebe u. Zickner, Arch. f. Elektrot. 11. S. 109. 1921.
13) Harrington, Phys. Rev. 8. S. 581. 1916.
14) Herweg, Verh. d. deutsch. phys. Ges. S. 572. 1919.
15) Isnardi, Ztschr. f. Phys. 9. S. 153. 1922.
16) H. Joachim, Ann. d. Phys. 60. S. 570. 1919.
17) Leithäuser, Verh. d. deutsch. phys. Ges. 1. S. 23. 1920.
18) Lertes, Ztschr. f. Phys. 6. S. 65. 1921.
19) Pungs u. Preuner, Phys. Ztschr. 20. S. 543. 1919.

(Eingegangen 28. Mai 1925.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Eduard Weber. Ernst Heinrich Weber.

Zur Erinnerung an ihr im Jahre 1825 erschienenes Werk
„Die Wellenlehre auf Experimente gegründet“

1925. № 13.

ANNALEN DER PHYSIK.
VIERTE FOLGE. BAND 77.

1. *Über den Durchgang von Elektronen durch lichtelektrisch empfindliche Kristalle;*

von Herbert Lenz.

Inhaltsübersicht: 1. Einleitung: Etwas über das Wesen des lichtelektrischen Primärstromes. — 2. Versuchsanordnung zur Messung des Halleffektes. — 3. Ergebnisse: Der Nachweis des Halleffektes und seine Abhängigkeit von Spannung, Magnetfeld und Stromstärke. — 4. Theorie des Halleffektes im Kristall. — 5. Vergleich zwischen Theorie und Experiment, Berechnung der freien Weglänge, der Stoßzeit und der Geschwindigkeit der Elektronen. — 6. Über den Elektronenstrom durch dunkle Kristallteile. — 7. Nachweis, daß der Elektronenstrom durch dunkle Kristallteile nicht durch diffus reflektiertes Licht erklärt werden kann. — 8. Der anomale Halleffekt und vergebliche Versuche, ihn durch Kristallorientierung und ungleichmäßige Belichtung zu erklären. — 9. Vergeblicher Versuch, eine Änderung des Diamagnetismus nachzuweisen durch Bestrahlung. — 10. Das Hineinschießen von Kathodenstrahlelektronen in den Kristall. — 11. Die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes von — 191 bis 80°.

1. Einleitung:
Etwas über das Wesen des lichtelektrischen Primärstromes.

Die metallische Stromleitung gehört zu den dunkelsten Gebieten der Physik. Es wird die Aufgabe der Experimentalphysik sein, erst einmal Tatsachen in genügender Anzahl zu bringen, bevor man spezielle Annahmen über den Leitungsmechanismus machen kann. Die Untersuchungen der Stromleitung bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes scheinen vielversprechend zu sein. Andererseits hat die Untersuchung der lichtelektrischen Leitung manches Interessante zutage gefördert. Bei dieser werden Isolatoren durch künstlichen Eingriff zu Stromleitern. Das Ziel der vorliegenden, noch nicht beendeten, von Herrn Geheimrat W. Wien geführten Arbeit war die nähere Untersuchung des lichtelektrischen Stromes unter Berücksichtigung der Verhältnisse bei sehr tiefen Temperaturen.

Viele isolierende Kristalle, z. B. Zinkblende, Zinnober, Diamant, werden durch Bestrahlung mit einer starken Lichtquelle leitend. Es war ein großer Fortschritt, daß es den Herren Gudden und Pohl[1]) in Göttingen gelang, diesen lichtelektrischen Strom im Kristall in einen Primär- und einen Sekundärstrom zu zerlegen. Der Primärstrom besteht aus lichtelektrisch im Kristallinnern ausgelösten Elektronen, die von einem starken elektrischen Feld weggeführt werden, ehe sie sich wieder anlagern können. Er ist der Lichtintensität und bei nicht zu hohen Feldern auch der beschleunigenden elektrischen Spannung proportional und zeigt Sättigungscharakter bei hohen Feldstärken.

Der Sekundärstrom ist wahrscheinlich elektrolytischer Natur. Ganze Ionen durchwandern den Kristall. Er tritt nach Gudden und Pohl erst oberhalb gewisser Spannungen (8000 Volt/cm bei Zinkblende), bei größeren Lichtdichten und langen Belichtungszeiten auf und ist mehr als spannungs- und lichtintensitätsproportional. Oberhalb 8000 Volt/cm findet er sich bei ZnS schon im Dunkeln als elektrolytischer Dunkelstrom und wird durch gleichzeitiges Fließen des Primärstroms nur verstärkt. Vielleicht wird durch den Primärstrom, der eine lokale Elektronenverarmung im Kristall hervorruft, die Zahl der wanderungsfähigen positiven Ionen vermehrt. Auch beim Diamanten tritt ein Dunkelstrom auf. Ob eine von diesen Stromarten allein, einige oder alle auftreten, hängt von dem Stoff, der angelegten Spannung, der Wellenlänge des erregenden Lichtes, der Beleuchtungsstärke, der Beleuchtungszeit und der Temperatur in sehr verwickelter Weise ab. So ist die große Anzahl der über diese Erscheinungen gemachten Arbeiten — am belichteten Selen allein über 500 — verständlich, die bisher zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt haben.

Es war vorerst meine Aufgabe, Untersuchungen über die Beschleunigung von lichtelektrisch im Innern von Kristallen ausgelösten Elektronen durch starke elektrische und magnetische Felder zu machen.

Dazu war vor allem die Unterdrückung des Sekundärstroms nötig. Denn einmal täuscht er einen größeren Elektronenstrom vor und fälscht die Rechnungen, wenn man ihn zu anderen Größen in Beziehung setzt, und ein andermal zerstört er das Kristallgitter durch Bildung der Tubandtschen[1]) Metallbrücke bei Zinkblende und leitender Graphitfäden beim Diamanten. Besonders die Metallbrücke macht sich durch Stöße in allen Meßinstrumenten bemerkbar, wenn die Brücke soeben hergestellt ist und der dadurch entstehende Kurzschluß so viel Joulesche Wärme erzeugt, daß sie im selben Augenblick wieder durchschmilzt. Die Kristalle sind dann unbrauchbar. Man erkennt den Beginn der Brückenbildung auch sofort daran, daß der Gesamtstrom mehr als spannungsproportional ansteigt. Zur völligen Unterdrückung des Sekundärstromes genügt allein eine nicht zu hohe Spannung (etwa 5000 Volt/cm bei ZnS).

---

[1]) Vgl. **Gudden** u. **Pohl**, Zahlreiche Arbeiten über lichtelektrische Leitfähigkeit in Kristallen in der Zeitschr. f. Physik.

Die Lichtdichte ist möglichst groß zu machen; denn desto stärker ist der Strom und desto eher sind bei den Resultaten die durch Isolationsfehler bedingten Korrektionsglieder zu vernachlässigen. Kurze Belichtungszeiten sind nur nötig, wenn man bei Messung des Verhältnisses von Elektronenausbeute zur absorbierten Lichtenergie das Quantenäquivalentgesetz prüfen will. Dabei braucht man den Einsatzstrom. Der stationäre Strom, der sich gleich danach einstellt, ist natürlich kleiner, weil die durch Abwanderung der freigemachten Elektronen entstehende Elektronenverarmung eine positive Raumladung hervorruft, die das ursprüngliche Feld schwächt und die den Strom herabsetzt. Dieser stationäre Primärstrom hat niemals eine sekundäre elektrolytische Komponente, er ist ein reiner Elektronenstrom und muß demnach den Gesetzen der metallischen Leitung gehorchen.

Läßt man nun senkrecht zu der die Feldrichtung bestimmenden Richtung des lichtelektrischen Elektronenstromes ein Magnetfeld wirken, so müssen die Elektronen abgelenkt werden.

Das ist der richtige, sogenannte negative Halleffekt der metallischen Stromleitung, der sich mit der Richtung des Magnetfeldes umkehrt, und den die Theorie erklären kann. Erst der einwandfreie Nachweis des Halleffektes wäre ein bündiger Beweis für die Elektronennatur des Primärstroms.

---

[1]) **Tubandt**, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie **110**, **115**, **117**.

Der Halleffekt tritt nur beim Elektronenstrom, niemals beim Ionenstrom auf. Da bei dem regulären Aufbau der Kristalle besonders regelmäßige Verhältnisse vorliegen, kann man einen regelmäßigen Halleffekt erwarten, vor allem auch einen symmetrischen, während fast sämtliche gewöhnlich untersuchten Leiter einen unsymmetrischen, viele sogar einen positiven Halleffekt zeigen. Spezielle Annahmen über das Gitter, ob Ionengitter wie bei Zinkblende oder Atomgitter wie bei Diamant, sind vorerst nicht nötig. Es erschien möglich, durch Ermittlung der mittleren freien Weglänge, der Geschwindigkeit der Elektronen und der Zeit ihres freien Fliegens etwas über die Art der Elektrizitätsbewegung zu erfahren, z. B. darüber, ob das einmal ausgelöste Elektron direkt zur Anode fliegt oder ob die Leitung durch Weiterreichen von Atom zu Atom geschieht.

2. Versuchsanordnung.

Verwendet wurden ein Diamant in Plättchenform von 6,4·4,0·1,30 mm und helle Santander Zinkblende, die in Kistenform geschliffen und hochglanzpoliert wurde. Bei ZnS wechselten die Dimensionen nach Bedarf bis zu 10·8·2 mm. Die Kristalle wurden mit den Schmalseiten durch konstanten Federdruck zwischen zwei mit Stanniolkissen belegte Messingelektroden gepreßt und so zwischen die Polschuhe eines großen Elektromagneten gebracht, daß die Kraftlinien die großen Flächen des Kristalls senkrecht durchsetzten. Vor einer großen Kristallfläche stand ein total reflektierendes Quarzprisma, welches die den lichtelektrischen Effekt hervorrufenden Strahlen senkrecht auf die Kristallfläche warf. Als Lichtquelle diente eine Quarzlampe. An den Messingelektroden lagen die Enden einer in der Mitte geerdeten Hochspannungsbatterie. Der lichtelektrische Strom wurde galvanometrisch gemessen. An den zwei freien Schmalseiten des Kristalls lagen je eine bewegliche Querelektrode, die bisher immer aus scharfen, mit Stanniol beklebten Messingschneiden bestanden, und von einer Feder fest angedrückt wurden (vgl. Fig. 1).

Der Gang der Untersuchungen war im allgemeinen folgender: Zuerst wurde geprüft, ob die Isolation der mit destilliertem Wasser und Alkohol abgewaschenen Kristalle im Dunkeln eine vollkommene war, was meistens zutraf. Dann wurde das

Potentialgefälle mit jeder Querelektrode einzeln geprüft. Es muß im Dunkeln linear, im Belichteten fast linear sein, nach Fig. 2, die von den Herren Gudden und Pohl angegeben wird.[1]

Es stellte das bei ZnS außerordentliche Anforderungen an das Kristallmaterial, das selbstverständlich frei von Rissen, Schlieren und braunen Eisensulfidstreifen sein mußte. Beim Schleifen muß man in der Wahl der Schleif- und Poliermittel recht vorsichtig sein, um eine völlige oder örtliche Oberflächenleitung durch Verschmieren zu verhüten. War die Potentialverteilung befriedigend, so durfte an dem Quadrantelektrometer, mit dessen Quadrantpaaren die beiden Querelektroden verbunden waren, sowohl im Dunkeln wie im Licht kein Ausschlag entstehen, wenn beide Querelektroden genau gegenüberstanden. Dann konnte man annehmen, daß der Kristall elektrisch homogen war. Wurde nun der Magnet eingeschaltet, so drängte das Magnetfeld die Elektronen einmal in die eine, das andere Mal in die andere Querelektrode, je nach seiner Richtung. Gemessen wurde die Spannung in Volt, bis zu der sich das Elektrometer auflädt, und die der wirkenden magnetischen Kraft das Gegengewicht hält. Da es sich um Messung einer Potentialdifferenz handelte, deren Lage gegen Erde nicht genau fixiert werden konnte, mußten die auftretenden Hallspannungen mit einem Elektrometer ohne Hilfsladung quantitativ gemessen werden. Benutzt wurde ein Quadrantelektrometer in Doppelschaltung. Da man an diesem aber wieder das Vorzeichen des Effektes nicht sehen kann, was besonders bei ZnS stets nötig ist, wurden die Querelektroden

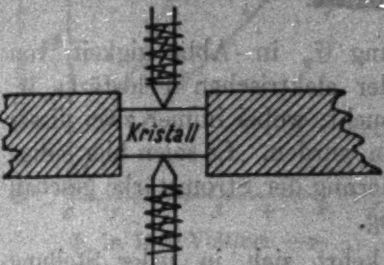


Fig. 1.

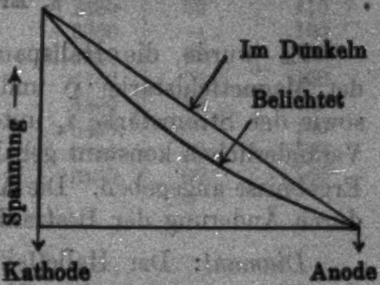


Fig. 2.

---

[1] Gudden u. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 7. S. 69.

auch noch mit einem Quadrantelektrometer in Quadrantschaltung verbunden, an dem nur das Vorzeichen des Effektes festgestellt wurde. Die Nadelspannung desselben muß sehr hoch sein, damit die Spannung der Quadranten immer unter der Nadelspannung bleibt.

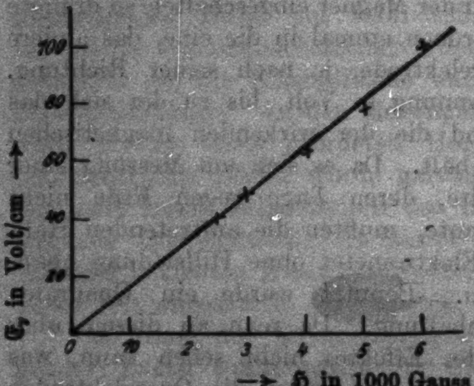
Zur elektrostatischen Isolation, die immer peinlich genau sein mußte, diente Bernstein, Hartgummi und Schellack. Sämtliche Zuleitungen waren in geerdete Metallrohre eingeschlossen, die Meßinstrumente standen jedes einzeln in einem Blechkasten, diese alle in einem Blechhaus aus Zinkblech.

3. Ergebnisse.

Es wurde die Hallspannung $\mathfrak{E}_y$ in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke $\mathfrak{H}$ und der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}_x$ sowie der Stromstärke i_x untersucht, wobei immer zwei dieser Veränderlichen konstant gehalten wurden. Es seien hier einige Ergebnisse angegeben. Die Änderung der Stromstärke geschah durch Änderung der Bestrahlung.

Diamant: Der Halleffekt kehrt sich in jeder Stellung des Diamanten mit dem Magnetfeld um und ist in beiden Richtungen gleich groß.

a) Die Hallspannung ist dem Magnetfelde genau proportional (Kurve I und Tab. 1).



$\mathfrak{E}_x$ = 4000 Volt/cm, $i_x = 50 \cdot 10^{-10}$ Amp.

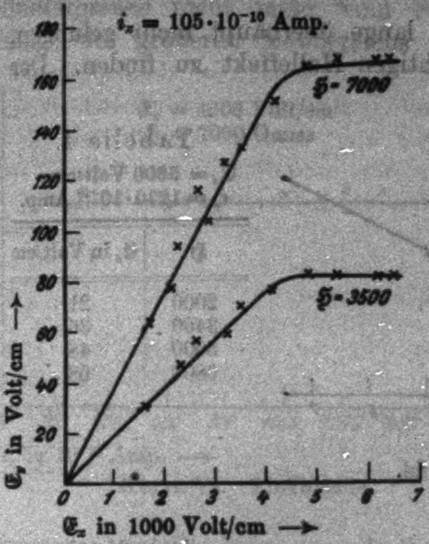
Kurve I. Diamant.

Tabelle 1.

$\mathfrak{E}_x$ = 4000 Volt/cm;
$i_x = 5 \cdot 10^{-9}$ Amp.

$\mathfrak{H}$ in Gauss	$\mathfrak{E}_y$ in Volt/cm
2500	40
3000	48
4000	63
5000	78
6000	100

b) Die Hallspannung steigt anfänglich proportional mit dem elektrischen Felde und erreicht schließlich einen Höchstwert (Kurve 2, Tab. 2).

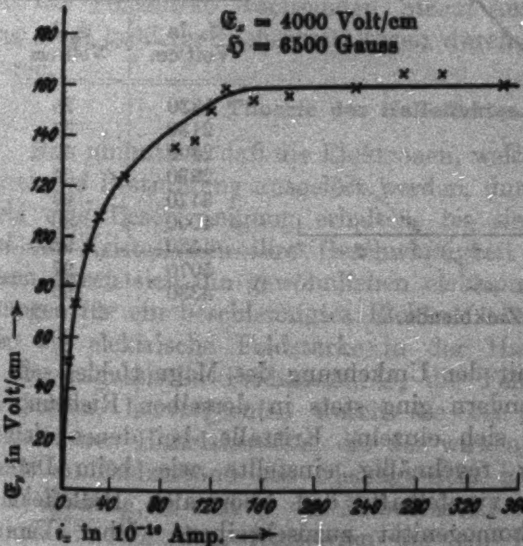


Kurve II. Diamant.

Tabelle 2.

$i_x = 105 \cdot 10^{-10}$ Amp.

$\mathfrak{E}_x$ in Volt/cm	Volt/cm	
	$\mathfrak{E}_y$ bei $\mathfrak{H} = 3500$	$\mathfrak{E}_y$ bei $\mathfrak{H} = 7000$
1600	30	62
2240	45	93
2580	55	115
3200	—	125
3520	70	132
4160	75	150
4800	82	163
5440	80	166
6080	80	163
6400	80	166



Kurve III. Diamant.

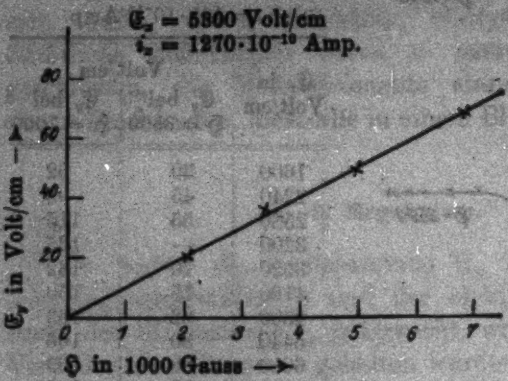
Tabelle 3.

$\mathfrak{E}_x = 4000$ Volt/cm;
$\mathfrak{H} = 6500$ Gauss

$\mathfrak{E}_y$ in Volt/cm	i_x in 10^{-10} Amp.
50	6
73	12
95	21
108	27
123	51
135	90
138	105
150	120
158	135
153	157
155	180
158	231
163	270
163	300
158	345

c) Die Hallspannung steigt bei kleinen Stromstärken rasch mit dieser an und erreicht bald einen Wert, über den sie trotz Weitersteigen der Stromstärke nicht hinausgeht (Kurve 3, Tab. 3).

Zinkblende: Es ist sehr lange überhaupt nicht gelungen, an der Zinkblende den richtigen Halleffekt zu finden. Der

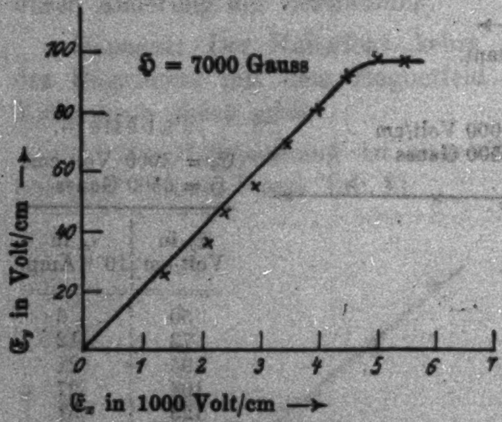


Kurve IV. Zinksulfid.

Tabelle 4.

$\mathfrak{E}_z = 5800$ Volt/cm; $i_z = 1270 \cdot 10^{-10}$ Amp.

$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{E}_y$ in Volt/cm
2000	21
3400	36
5000	48
6800	68



Kurve V. Zinkblende.

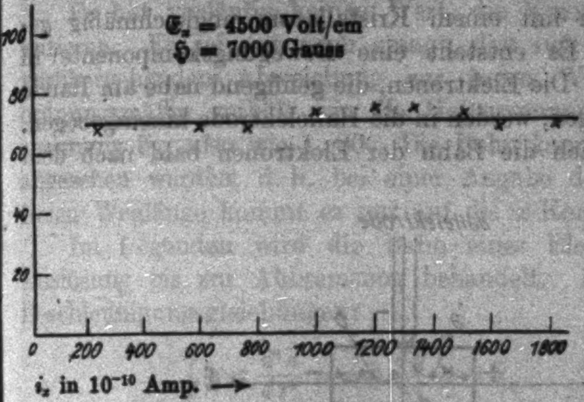
Tabelle 5.

$\mathfrak{H} = 7000$ Gauss.

$\mathfrak{E}_z$ in Volt/cm	$\mathfrak{E}_y$ in Volt/cm
1330	25
2130	37
2400	47
2930	54
3470	69
4000	80
4530	92
5070	97
5330	96

Ausschlag änderte mit der Umkehrung des Magnetfeldes sein Vorzeichen nicht, sondern ging stets in derselben Richtung. Aber immer fanden sich einzelne Kristalle, bei denen sich der Halleffekt ganz regelmäßig einstellte wie beim Diamanten. Es schien zweifelhaft, den anormalen Halleffekt einer zufälligen Inhomogenität zuzuschreiben. Über Versuche, ihn näher aufzuklären, wird weiter unten berichtet.

Es folgen hier einige Tabellen und Kurven von ZnS-Kristallen, die den normalen Halleffekt zeigen (Kurve 4, 5, 6; Tab. 4, 5, 6). Daß die Hallspannung oberhalb einer gewissen Mindestgrenze nicht mehr vom Strom abhängt, tritt hier infolge des größeren Meßbereichs noch deutlicher als beim Diamanten in Erscheinung. Deshalb war es bei Messung der Abhängigkeit von der Spannung nicht mehr nötig, den mit der Feldstärke wachsenden Strom konstant zu halten, was sonst größerer Sicherheit wegen durch Glasfilter erreicht wurde.



Kurve VI. Zinkblende.

Tabelle 6.

$\mathfrak{E}_z = 4580$ Volt/cm; $\mathfrak{H} = 7000$ Gauss.

$\mathfrak{E}_y$ in Volt/cm	i_z in 10^{-10} Amp.
67	240
68	600
68	780
72	1000
74	1200
74	1320
71	1524
67	1680
67	1860

4. Theorie des Halleffektes.

Man nimmt an, daß die Elektronen, welche in dem Kristall durch die Bestrahlung ausgelöst werden, durch das elektrische Feld eine Beschleunigung erhalten, bis sie beim Auftreffen auf ein Kristallatom ihre Geschwindigkeit wieder verlieren. Dann lassen sich die gewöhnlichen elektromagnetischen Gleichungen für ein beschleunigtes Elektron ansetzen. Es sei $\mathfrak{E}_x$ also die elektrische Feldstärke in der Hauptstromrichtung, $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke, $\mathfrak{E}_y$ die Feldstärke senkrecht zu beiden, hervorgerufen durch die bis zur Hallspannung aufgeladenen Hallelektroden, die der wirkenden magnetischen Kraft im Endzustand das Gleichgewicht hält, m die Masse, e die Ladung, x und y die Koordinaten eines Punktes der Bahnkurve vor dem Auftreffen auf ein Kristallatom (vgl. Fig. 3).

Wird das Elektron nur vom elektrischen Felde $\mathfrak{E}_x$ beschleunigt, so kann man sich seine Bahn als geradlinig vorstellen, sie wird in der x-Richtung liegen. Die Geschwindigkeit wächst von Null an und ist bei der Abbremsung am größten. Wirkt zugleich das Magnetfeld $\mathfrak{H}$ senkrecht zum elektrischen Felde auf das Elektron ein, so wird die Bahn zwischen zwei Zusammenstößen mit einem Kristallatom ungleichmäßig gekrümmt sein. Es entsteht eine Bewegungskomponente in der y-Richtung. Die Elektronen, die genügend nahe am Rande des Kristalls fliegen, werden in die Hallelektrode hineingebogen. So kann man sich die Bahn der Elektronen bald nach dem Einschalten des Magnetfeldes vorstellen (in Fig. 3 mit a bezeichnet). Nun laden aber die langsam in die Hallelektrode eindringenden Elektronen das Elektrometer negativ auf. Dadurch entsteht eine elektrische Querspannung $\mathfrak{E}_y$, Hallspannung genannt, die bestrebt ist, die Elektronen entgegen der magnetischen Kraft wieder zurückzubiegen. Es tritt schließlich ein Gleichgewichtszustand zwischen magnetischer Kraft $\mathfrak{H}$ und der Hallspannung $\mathfrak{E}_y$ ein. Die Bahn des Elektrons ist jedoch nicht geradlinig. Gleich nach der Auslösung, also bei kleinen Geschwindigkeiten, überwiegt die elektrische Ablenkung. Das Elektron wird von der negativ aufgeladenen Hallelektrode abgestoßen und tritt aus seiner in der x-Richtung liegenden Bahn heraus. Mit zunehmender Geschwindigkeit wächst die wirkende magnetische Kraft, wird erst gleich der elektrischen und dann größer, so daß es

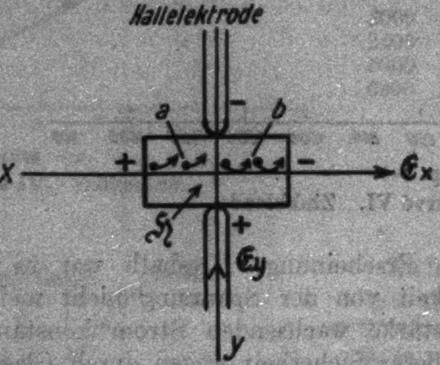


Fig. 3.

ihr gerade noch gelingt, das Elektron vor der Abbremsung wieder in die durch das Ausgangsatom zur x-Richtung parallele Linie zurückzubiegen (b in Fig. 8). Darauf kommt es hier an. Das Elektron hat keine mittlere Bewegungskomponente, also auch keine freie Weglänge in der y-Richtung, der Hallstrom hört auf.

Es hat vorläufig keinen Wert, die Kurve näher zu diskutieren. Es sei nur noch gesagt, daß sich der Betrag der vorübergehenden Abweichung zur freien Weglänge größenordnungsmäßig verhält wie die Hallspannung $\mathfrak{E}_y$ zur Hauptspannung $\mathfrak{E}_x$, also wie 1 : 80. Die Bahn kann also als gerade angesehen werden, d. h. bei einer Angabe des Betrages der freien Weglänge kommt es nur auf die x-Komponente an.

Im folgenden wird die Bahn eines Elektrons von der Auslösung bis zur Abbremsung behandelt. Dann gelten die Beschleunigungsgleichungen:

$$\left\{\begin{aligned} m\frac{d^2x}{dt^2} &= e\mathfrak{H}\frac{dy}{dt} + e\mathfrak{E}_x, \\ m\frac{d^2y}{dt^2} &= -e\mathfrak{H}\frac{dx}{dt} + e\mathfrak{E}_y. \end{aligned}\right\}$$

Die Grenzbedingungen dieser simultanen, inhomogenen Differentialgleichung zweiter Ordnung für $t = 0$ sind:

$$x = y = \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = 0,$$

t ist von der Auslösung an gerechnet. Setzt man noch:

$$n = \frac{e}{m}\mathfrak{H},$$

so lautet die allgemeine Lösung:

$$x = \frac{\mathfrak{E}_y}{\mathfrak{H}n}(nt - \sin nt) + \frac{\mathfrak{E}_x}{\mathfrak{H}n}(1 - \cos nt),$$

$$y = -\frac{\mathfrak{E}_x}{\mathfrak{H}n}(nt - \sin nt) + \frac{\mathfrak{E}_y}{\mathfrak{H}n}(1 - \cos n \cdot t).$$

Aus der ersten Gleichung berechnet sich dann das zugehörige x, die freie Weglänge des Elektrons. Für kleine nt läßt sich entwickeln:

$$\cos nt = 1 - \frac{n^2t^2}{1\cdot 2}, \qquad \sin nt = nt - \frac{n^3t^3}{1\cdot 2\cdot 3}\cdot$$

Der erste Ausdruck fällt weg. Die Lösung vereinfacht sich zu:

$$X = \mathfrak{E}_x \frac{e}{m} \frac{t^2}{2}\,. \tag{1}$$

Wenn der Gleichgewichtszustand erreicht, die Elektrometeraufladung vollendet ist, so wird der Hallstrom in Richtung der y-Achse und damit auch die freie Weglänge: $y = 0$. Dann ist:

$$\frac{\mathfrak{E}_y}{\mathfrak{E}_x} = \frac{n t - \sin n t}{1 - \cos n t}\,.$$

Und für kleine $n t$:

$$\frac{\mathfrak{E}_y}{\mathfrak{E}_x} = \frac{n t}{3} = \frac{1}{3} \cdot \frac{e}{m} \mathfrak{H} t\,. \tag{2}$$

Eliminiert man nun daraus mittels Gleichung (1):

$$t = \sqrt{\frac{2 m x}{\mathfrak{E}_x e}}\,,$$

so folgt:

$$\left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_y &= \frac{\mathfrak{E}_x}{3} \cdot \frac{e}{m} \cdot \mathfrak{H} t = \frac{\mathfrak{E}_x}{3} \cdot \frac{e}{m} \cdot \mathfrak{H} \sqrt{\frac{2 m x}{\mathfrak{E}_x \cdot e}}\,. \\ \mathfrak{E}_y &= \frac{\mathfrak{H}}{3} \sqrt{\frac{2 e x}{m}} . \sqrt{\mathfrak{E}_x}\,. \end{aligned} \right. \tag{3}$$

5. Vergleich zwischen Theorie und Experiment und Berechnung der freien Weglänge, der Stoßzeit und der Geschwindigkeit der Elektronen (vgl. Kurve I und IV).

Die Theorie ergibt in Übereinstimmung mit dem Experiment Proportionalität von Halleffekt und Magnetfeldstärke (I u. IV). Ohne weiteres verständlich ist auch die Unabhängigkeit der Hallspannung von der Stromstärke, soweit sie nur durch Veränderung der Beleuchtungsstärke hervorgerufen wird (Kurve III und VI).

Die Kurve III zeigt für schwache Stromstärken ein allmähliches Ansteigen bis zum Grenzwert. Dieser erste Teil der Kurve wird wahrscheinlich durch sekundäre Umstände bedingt sein.

Die Kurven II und V zeigen die Abhängigkeit der Hallspannung von der angelegten Spannung $\mathfrak{E}_x$. Man sieht, daß $\mathfrak{E}_y$ zunächst proportional ist. Das bedeutet nach Gleichung (3), daß die freie Weglänge x proportional $\mathfrak{E}_x$ ist. Nach Gleichung (1) ist:

$$\frac{dx}{dt} = v = \mathfrak{E}_x \frac{e}{m} t = \sqrt{2 \mathfrak{E}_x \frac{e}{m} x}\,,$$

es würde also die freie Weglänge x proportional der Geschwindigkeit sein.

Bei höheren Werten von $\mathfrak{E}_x$ wird aber nach den Kurven II und V $\mathfrak{E}_y$ konstant. Dies kann nach Gleichung (3) nur eintreten, wenn x proportional $1/\mathfrak{E}_x$ ist. Dies würde bedeuten, daß v konstant ist. Dies widerspricht der Beobachtung, daß der Strom mit zunehmender Spannung größer wird.

Das Konstantwerden von $\mathfrak{E}_y$ ist daher nicht ohne weiteres verständlich.

Aus den Gleichungen (1), (2), (3) lassen sich mittlere Stoßzeit, freie Weglänge und Geschwindigkeit der Elektronen berechnen. Nach Fig. 3 ist z. B. für den Diamanten:

elektrische Feldstärke: 4000 Volt,
Hallspannung: 62 Volt,
Magnetfeldstärke: 4000 Gauss.

$$\frac{\mathfrak{E}_y}{\mathfrak{E}_x} = \frac{n\,t}{3} = \frac{1}{3}\,\frac{e}{m}\,\mathfrak{H}\,t = \frac{62}{4000} = 0{,}015\,,$$

$$t = \frac{0{,}045}{\frac{e}{m}\cdot\mathfrak{H}} = \frac{45}{1000\cdot 1{,}7\cdot 10^{7}\cdot 4000} = 10^{-12}\,\mathrm{sec}\,,$$

$$x = \mathfrak{E}_x\cdot\frac{e}{m}\cdot\frac{t^2}{2} = \frac{4000}{2}\cdot 10^{8}\cdot 1{,}7\cdot 10^{7}\cdot 10^{-24} = 3{,}4\cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm},$$

$$v = \frac{dx}{dt} = \mathfrak{E}_x\frac{e}{m}\cdot t = 4000\cdot 10^{8}\cdot 1{,}7\cdot 10{,}7\cdot 10^{-12}$$
$$= 6{,}8\cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm/sec}.$$

Man kommt zu denselben Größen, wenn man andere Daten aus anderen Figuren kombiniert. Für ZnS ergeben sich Werte derselben Größenordnung. Die Elektronenleitung im Kristall geschieht also weder durch Weiterreichen der einmal ausgelösten Elektronen von einem Atom zum Nachbaratom, noch durch freies Fliegen bis zur Anode. Die freie Weglänge im Diamanten ist von der Größenordnung 10^{-6}, der Kernabstand im Diamantgitter von der Größenordnung 10^{-8}. Also verliert das Elektron etwa an jedem 100. Atom seine Geschwindigkeit.

6. Über den Elektronenstrom durch dunkle Kristallteile.

Aus den Arbeiten von Gudden und Pohl ist bekannt, daß die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen auch durch dunkle Kristallteile hindurchwandern können. Es wäre von

Interesse, etwas über den Leitungsmechanismus dieses „Stromes im Dunkeln“ auszusagen.

Es wurde zuerst qualitativ der Einfluß einer verschiedenen Beleuchtung längs des Kristalls auf den lichtelektrischen Strom untersucht. Der Strom im vollbelichteten Kristall wurde gemessen. Dann wurde ungefähr die Hälfte des Kristalls mit einem Kartenblatt senkrecht zur Stromrichtung gegen das Licht abgedeckt. Der Strom sank nicht auf die Hälfte, sondern auf einen kleineren Bruchteil, ein Fünftel bis ein Zehntel des ursprünglichen Stromes. Bemerkenswert war dabei, daß der Strom immer stärker war, wenn die Kathode am belichteten Ende des Kristalls lag. Eine Meßreihe sei herausgegriffen (Strom im willkürlichen Maße):

Tabelle 7.

Belichtung	voll		links		rechts	
			halb bedeckt			
Hauptspannung	+ −	− +	+ −	− +	+ −	− +
Strom	185	170	20	17	27	31

Ähnliches ergab sich, wenn ein Drittel oder zwei Drittel des Kristalls bedeckt wurde.

Es wurde weiter die Änderung der Potentialverteilung durch folgende Versuchsanordnung gemessen. Eine Hochspannungsbatterie lag, in der Mitte geerdet, am Kristall. Die Hallelektroden standen in der Mitte derselben gegenüber, also an einer Stelle, wo das Potential gegen Erde ungefähr Null war. Es bewährte sich nicht, das Potential mit einem Braunschen Elektrometer zu messen. Benutzt wurde der Halleffekt auf folgende Weise. Die Hallelektroden lagen an den Quadranten eines Quadrantelektrometers in Quadrantschaltung. Die Hilfsspannung an der Nadel wurde so lange geändert, bis der Ausschlag Null wurde bzw. sich umkehrte, wenn das Magnetfeld eingeschaltet war. Dann war das Potential an den Hallelektroden gleich der Hilfsspannung. Das war eine sehr empfindliche Spannungsmessung. Sie war bei genau gegenüberstehenden Elektroden zugleich eine Gewähr für ausreichende Homogenität des Kristalls und Homogenität der Beleuchtung.

Versuchsskizze (s. Fig. 4):

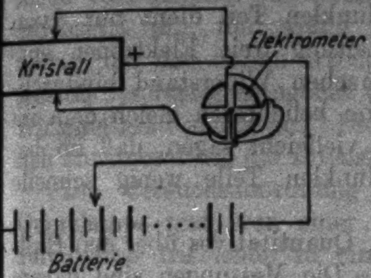


Fig. 4.

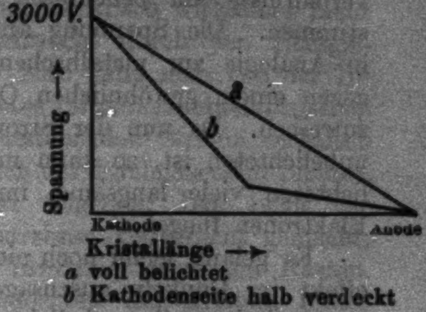


Fig. 4a.

Der Kristall war 8,5 mm lang. Die angelegte Spannung betrug 3500 Volt. Wurde nun der Kristall rechts oder links halb abgedeckt, so stieg die Spannung an den Schneiden gewaltig. Das ganze Potentialgefälle wurde bis auf einige 100 Volt auf den dunkeln Teil zusammengedrängt (Fig. 4a): Der Spannungsabfall längs des voll- und halbbelichteten Kristalls ist graphisch aufgetragen.

Es wurde weiter versucht, Spannung und Strom in Einklang zu bringen (s. Tab. 8).

Tabelle 8.

Belichtung	voll		links halb bedeckt		rechts halb bedeckt	
	+ −	− +	+ −	− +	+ −	− +
Strom	170	158	26	20	32	35
Spannung i. d. Mitte	~	0	−1200	+1250	+ 950	−1000
Spannungsdifferenz am dunklen Teil			2950	3000	2700	2750
Spannungsdifferenz a. belichteten Teil			550	500	800	750

Das kann man so deuten: Durch Abdecken des halben Kristalls sinkt die Trägerzahl auf die Hälfte. Die Feldstärke am belichteten Teil sinkt von 4100 Volt pro Zentimeter auf etwa ein Viertel bis die Hälfte. Also sinkt der Strom auf ein Achtel bis ein Viertel. Oder einfacher gesagt: Die Spannung am belichteten Kristall sinkt bei gleicher Lichtdichte pro Quadratzentimeter von 3500 auf 500 bzw. 750 Volt/cm. Entsprechend sinkt der Strom.

Es scheinen also nur Spannungs- und Beleuchtungsverhältnisse am belichteten Kristallteil den Strom zu bestimmen. Die Spannung am dunklen Teil dient nur dazu, in Analogie zur metallischen Leitung freie Elektronen entgegen einem gewöhnlichen Ohmschen Widerstand hindurchzutreiben. Da nun der Strom im belichteten gleich dem im unbelichteten ist, so kann man vielleicht sagen, daß im belichteten viele langsame, im dunklen Teile wenig schnelle Elektronen fliegen.

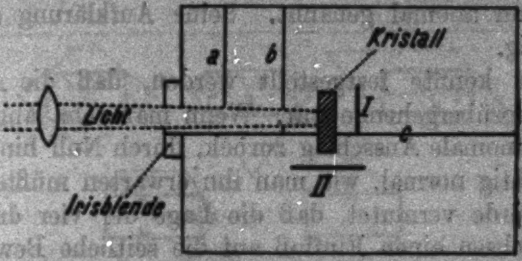
Es gelang leider noch nicht, Quantitatives über den Halleffekt im Dunkeln auszusagen. Die Messungen sind darum so schwierig, weil am belichteten Kristallteil immer nur wenig Spannung liegt, so daß der Strom sehr klein wird. Vergrößerung der Spannung hilft nichts, da das Potentialgefälle sofort wieder in der Hauptsache nach dem dunklen Teil rückt, wo schließlich der elektrolytische Dunkelstrom auftritt.

7. Nachweis, daß der Elektronenstrom durch dunkle Kristallteile nicht durch diffus reflektiertes Licht erklärt werden kann.

Ein Zweifel daran, ob die Elektronen wirklich durch die dunklen Kristallstellen hindurchwandern können, schien noch berechtigt. Wenn man nur einen schmalen Streifen des Kristalls mit Quecksilberlicht bestrahlt, so erscheint nicht nur dieser Streifen, sondern der ganze Zinkblendekristall in einem gelbgrünlichen Lichte. Es ist kein Fluoreszenzlicht, denn ein ZnS-Kristall leuchtet nicht, wenn man ihn mit der Hg-Lampe durch einen Ultraviolettfilter hindurch bestrahlt, was aber z. B. ein kleines Quarzprisma in demselben Strahlengang doch tat, ein Zeichen, daß genügend Intensität an kurzwelligem Licht vorhanden war. Der Kristall wurde vielmehr durch diffus nach der Seite hinaus reflektiertes Licht erleuchtet. Es tauchte die Frage auf, ob nicht dieses Licht die Ursache der Leitung durch die bedeckten, nicht vom direkten Strahlengang getroffenen Kristallteile sein könnte. Bei dem Versuch, der das entschied, wurde von folgender Tatsache ausgegangen: Lichtelektrisch am stärksten wirksam sind nur Wellenlängen, die wenig von dem durchstrahlten Kristall absorbiert werden. Die Kurve der spektralen Erregungsverteilung hat ihr Maximum vor der langwelligen Grenze der optischen Absorption, wie aus den Arbeiten der Herren Gudden und Pohl hervorgeht.

Lichtelektrisch unwirksames Licht wird also in geringer Tiefe schon vom Kristall absorbiert, lichtelektrisch wirksames Licht durchsetzt ihn, nur wenig geschwächt durch den Energiebetrag, der den Strom erzeugt. Also kann man von der Intensität des durchgegangenen Lichtes auf seinen lichtelektrischen Wirkungsgrad schließen. Die entstehenden Ströme verhalten sich annähernd wie die Intensitäten des durchgehenden Lichtes.

Die Versuchsanordnung war folgende: Das Licht der Quarzlampe trat, von einer Quarzlinse konvergent gemacht, durch eine Irisblende in einen inwendig schwarzen Kasten. Hier traf es auf einen halbverdeckten ZnS-Kristall, hinter dem eine photographische Platte stand. Die dunkle Hälfte des Kristalls ragt, ringsherum sorgfältig in Samt lichtdicht eingelegt, mit dem Ende durch ein schwarzes Kartenblatt, hinter dem ein anderer Teil derselben photographischen Platte der Bestrahlung ausgesetzt werden konnte (vgl. Fig. 5).



a, *b*, *c* lichtdichte Wände.
I u. *II* Stellung der photographischen Platte im direkten und gestreuten Licht.

Fig. 5.

In der zweiten Stellung der Platte wurde so lange belichtet, bis die Schwärzung annähernd gleich derjenigen in der ersten Stellung war. Um ein Resultat herauszugreifen: Belichtungszeit in Stellung 1: $^1/_5$ Sekunde, in 2: 120 Sekunden, in 2 also 600mal so groß wie in 1. In ganz grober Annäherung kann man sagen, daß die Intensität des direkten Lichtes mehrere hundert Male so groß ist wie die des seitlich zerstreuten. Also kann die Leitfähigkeit im dunklen Kristall unmöglich als durch das gestreute Licht entstanden erklärt werden. Es war bei diesem Verhältnis der Intensitäten nicht einmal nötig, durch Anbringung von Schwärzungsmarken auf der Platte den Exponenten der Schwarzschildschen Strahlungsformel

$S = I \cdot t^p$, zu bestimmen, worin S die Schwärzung, I die Intensität, t die Zeit und p den Schwarzschildschen Exponenten bedeutet, der in dem benutzten Wellenlängenbereich so gut wie konstant ist und ungefähr neun Zehntel beträgt.

8. Der anomale Halleffekt und vergebliche Versuche, ihn durch Kristallorientierung oder ungleichmäßige Belichtung zu erklären.

Es kommt oft vor, daß sich der Halleffekt mit dem Magnetfelde nicht umkehrt. Das ist häufig bei Zinkblende der Fall. Die Elektronen wandern also manchmal der beschleunigenden magnetischen Kraft entgegen. Der Effekt wurde dann anomal genannt. Seine Aufklärung schien vor allem nötig.

Zuerst konnte festgestellt werden, daß die Anomalität nur eine vorübergehende war. Wenn man sehr lange wartete, ging der anomale Ausschlag zurück, durch Null hindurch und wurde richtig normal, wie man ihn erwarten müßte.

Es wurde vermutet, daß die Lage der vier dreizähligen, polaren Achsen einen Einfluß auf die seitliche Bewegung der Elektronen hat, weil auf der dreizähligen Achse der Abstand eines Zn-Atoms vom S-Atom doppelt so groß ist, wie der Abstand des letzteren vom nächsten Zn-Atom. Da die durch die einzelnen Atome gehenden Ebenen, die senkrecht zur dreizähligen Achse stehen, immer mit derselben Atomart besetzt sind, so entstehen elektrische Doppelschichten, durch welche gewisse Vorzugsrichtungen für Elektronen gegeben sein könnten. Um das zu prüfen, wurde mit einer verhältnismäßig primitiven, aber genügend genau arbeitenden Schleifvorrichtung ungefähr 20 Kristalle nacheinander so in die immer angewendete Streichholzschachtelform geschliffen, daß die Achsen alle möglichen ausgezeichneten Orientierungen zur Strom- und Magnetfeldrichtung hatten. Das war sehr schwierig und langwierig bei der Sprödigkeit des Materials und im Hinblick auf die oben geschilderten Anforderungen, die schon beim einfachen Halleffekt an die Kristalle gestellt werden mußten. Da vier dreizählige Achsen vorhanden sind, die gegeneinander dieselbe Neigung haben wie die Höhen eines Tetraeders, so war die Lage der Achsen gegen die Feldvektoren immer sehr verwickelt. Kristalle mit folgenden Achsenlagen wurden hauptsächlich untersucht (vgl. Fig. 6):

Dabei bedeuten die ausgezogenen Pfeile Achsen, die in der Papierebene liegen, die punktierten Pfeile dagegen die zusammenfallenden Projektionen zweier Achsen, von denen die eine nach oben, die andere nach unten unter einem Winkel von 60° aus der Papierebene hinausschaut. Die dünn ausgezogenen Linien bedeuten die Umrisse der Rhombendodekaederfläche der Kristallform von ZnS.

Die mühsamen und zahlreichen Messungen konnten eine Erklärung für den anomalen Halleffekt bei ZnS nicht bringen. Bei allen Achsenorientierungen fanden sich Kristalle, die den schönsten und richtigsten Halleffekt zeigten. Der anomale Effekt trat anscheinend völlig willkürlich auf, oft gerade da, wo er erwartet wurde und umgekehrt. Es wird daher verzichtet, das Tatsachenmaterial anzugeben.

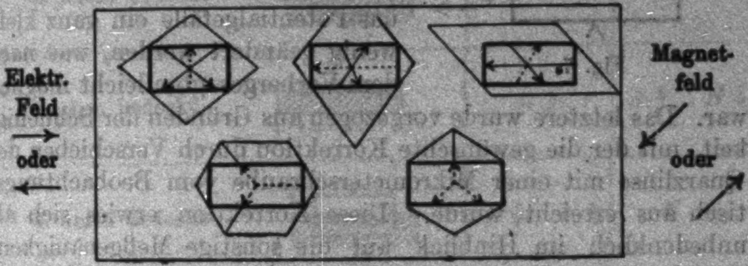


Fig. 6.

Der Verdacht, den anomalen Effekt zu verursachen, fiel nun auf das Licht der Quecksilberdampflampe. Selbst bei gleichmäßiger Beleuchtung konnte eine örtliche Verschiedenheit der Absorption, verursacht etwa durch geringe, natürlich nicht mehr sichtbare Schwankungen in der Eisensulfidbeimischung, eine Verschiedenheit des Potentialgefälles, Raumladungen im Kristall usw. hervorrufen, was den normalen Halleffekt verhindern oder stören müßte. Die in der Hauptstromrichtung gemachten künstlichen Variationen von Strom und Spannung (vgl. Abschnitt 6), wurden nun systematisch auf den durch das Magnetfeld erzeugten Hallstrom übertragen, in der Hoffnung, den anomalen Halleffekt auf diese Weise klären zu können. Es wurden Kristalle genommen, die einen normalen Halleffekt zeigten. Dann wurde der halbe Kristall abgedeckt, aber jetzt nicht mehr senkrecht zur Hauptstromrichtung, sondern parallel derselben, so daß also einmal die eine Hallelektrode, das andere Mal die andere im Dunkeln war (vgl. Fig. 7).

Es floß also in der unteren Kristallhälfte beispielsweise ein Strom, in der oberen nicht. Da das Potentialgefälle im Dunkeln ein wenig anders ist als im Licht, mußte, damit an beiden Hallelektroden gleiches Potential herrschte, entweder die eine um ein kleines aus der symmetrischen Stellung heraus versetzt werden, oder es mußte durch Herstellung einer kleinen Inhomogenität der Beleuchtung längs des belichteten Teiles das Potentialgefälle ein ganz klein wenig geändert werden, was nach dem Vorhergesagten leicht möglich war. Das letztere wurde vorgezogen aus Gründen der Schnelligkeit, mit der die gewünschte Korrektion durch Verschieben der Quarzlinse mit einer Mikrometerschraube vom Beobachtungstisch aus erreicht wurde. Diese Korrektion erwies sich als unbedenklich im Hinblick auf die sonstige Meßgenauigkeit. Nachdem man sich jedesmal davon überzeugt hatte, daß der Halleffekt im vollbelichteten Kristall normal war, wurden Gruppen von je acht Messungen gemacht. Einmal wurde die obere, einmal die untere Hälfte des Kristalls zugedeckt und dabei das Magnetfeld und die Hauptspannung umgekehrt. Ein Beispiel sei gegeben (vgl. Tab. 9 S. 469).

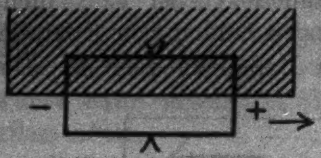
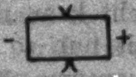
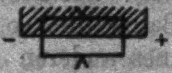
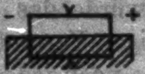
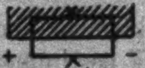
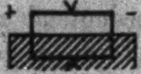


Fig. 7.

Die Richtung des Pfeiles gibt die Richtung des Elektronen-Hallstromes an. *N* bedeutet normal, *A* bedeutet anomal. Wo beide nebeneinander stehen, tritt erst ein anomaler, dann ein normaler Effekt auf. Von je zwei Effekten war immer einer vorübergehend anomal. Bei Fall 1 und 2 scheinen die Elektronen vorübergehend anomal in das Helle abzufließen, bei 3 und 4 dagegen ins Dunkle. 3 widerspricht 2, und 4 widerspricht 1, wenn man nur einen Einfluß der Beleuchtung annehmen wollte.

Dieselben Versuche wurden beim Diamanten gemacht, der sonst keinen anomalen Effekt zeigte. Der anomale Effekt trat auch hier auf und ebenfalls in sich widersprechenden Paaren. Man müßte zur Erklärung des anomalen Effektes zu der ungleichmäßigen Belichtung noch eine weitere Be-

Tabelle 9.

Magnetfeldrichtung		↗	↙
voll belichtet		*N* ↓	*N* ↑
1. oben bedeckt		*N* ↓	*A* ↓ *N* ↑
2. unten bedeckt		*A* ↑ *N* ↓	*N* ↑
3. oben bedeckt		*N* ↑	*A* ↑ *N* ↓
4. unten bedeckt		*A* ↓ *N* ↑	*N* ↓

dingung hinzunehmen, etwa die Kristallorientierung. Das ist aber schlecht möglich, da man wohl noch bei der Zinkblende, aber nicht mehr beim Diamanten von einer Orientierung reden kann.

Von einer weiteren Verfolgung dieser Arbeiten mußte vorläufig abgesehen werden.

9. Vergeblicher Versuch, eine Änderung des Diamagnetismus durch Bestrahlung nachzuweisen.

Es liegt nahe, bei der Erklärung des Mechanismus der lichtelektrischen Leitung die Frenkelsche Theorie der metallischen Stromleitung heranzuziehen. Danach beruht die „Freiheit", d. h. die leichte Verschieblichkeit der Valenzelektronen der Atome im Metallgitter auf der großen Exzentrizität der Ellipsenbahnen derselben. Bei Kalium und Natrium sind die Aphelradien der Valenzelektronen doppelt so groß wie die Abstände vom Nachbaratom. Deshalb ist eine Quantenbewegung um das Vateratom unmöglich. Das Valenzelektron wird von einem Atom zum anderen auf Bruchstücken von

Quantenbahnen wandern. Bei Stoffen, deren Nachbaratome sich in entgegengesetzten Phasen befinden, wie das Frenkel beim Diamanten als möglich annimmt, kreisen die Valenzelektronen um dasselbe Atom, daher leiten diese Stoffe den Strom auch nicht. Vielleicht kann man im Hinblick auf die lichtelektrische Leitfähigkeit nun so weiter schließen: Durch Absorption eines Energiequantums springt das Valenzelektron auf eine höhere Quantenbahn. Die Bindung an den Atomrumpf ist nun so klein und der Bahnradius so groß, daß das Elektron in die Wirkungssphäre eines anderen Atoms kommt, um das es nun einmal oder auch mehrere Male kreist, um dann wieder weiterzuwandern. Damit würde das Valenzelektron zu einem Leitungselektron. Derartige Vermutungen sind zwar verlockend, aber gewagt, da sie noch jeder experimentellen Grundlage entbehren.

Da die kreisenden Elektronen aber zugleich den magnetischen Zustand eines Atoms bestimmen, so ist eine Änderung ihrer Bahn durch Quantensprung infolge Absorption der erregenden Frequenz gleichbedeutend mit einer Änderung des magnetischen Zustandes. Diese Änderung könnte einmal in einer Vergrößerung des Diamagnetismus bestehen, wenn etwa zwei Elektronen verschiedener Umlaufrichtung auf höhere Bahnen gehoben werden. Es könnte aber auch eine Verringerung des Diamagnetismus erwartet werden, wenn nämlich das lichtelektrisch freigemachte Leitungselektron das ihm zugeordnete Elektron entgegengesetzter Umlaufsrichtung in magnetischer Hinsicht nicht mehr kompensiert und das angeregte Atom also ein magnetisches Moment bekommt. Ein belichteter Diamant müßte sich jedenfalls in einem starken Magnetfeld anders einstellen, als wenn er unbelichtet wäre.

Um das zu prüfen, wurde folgender Versuch gemacht: An einem dünnen Quarzfaden von einigen μ hing ein 10 cm langes Glasstäbchen, das am oberen Ende ein Spiegelchen zur Beobachtung mit Fernrohr und Skala trug und an das unten ein großer Tafeldiamant von 13,7 mm Größe und 7 Karat Gewicht angekettet war. Der Quarzfaden war an einem Torsionsknopf befestigt. Die ganze Anordnung hing zum Schutze gegen Luftströmungen in einem Glasrohr. Der Diamant konnte von einer Quarzlampe mittels einer Anordnung von Quarzlinsen und Prismen senkrecht zu seiner Oberfläche bestrahlt werden. Die ganze Anordnung wurde so zwischen die Kegelpolschuhe eines großen Elektromagneten gehängt, daß der Diamant in die Verbindungslinie der Polspitzen zu hängen kam. Dann wurde das Magnetfeld von etwa 25000 Gauss eingeschaltet. Der Diamant stellte sich, da er diamagnetisch ist, senkrecht zu der Verbindungslinie der Polschuhe ein. Durch Torsion des Aufhängeknopfes um etwa 3000° wurde er um 45° aus seiner Lage herausgedreht. Diese Stellung ist am empfindlichsten für Änderungen des magnetischen Zustandes. Dann wurde er bestrahlt.

Der erwartete Effekt trat nicht ein. Es ist fraglich, ob die Versuchsbedingungen noch erheblich empfindlicher gemacht werden können. Vielleicht ist der Effekt überhaupt nicht zu bekommen, da beim lichtelektrischen Strom nur sehr wenig Atome angeregt werden.

10. Das Hineinschießen von Kathodenstrahlelektronen in den Kristall.

Da offenbar im dunklen Kristallteil befindliche Elektronen von einer angelegten Spannung weggeführt werden können, scheint die Frage der Elektronenleitung im Kristall zu einem Problem des Hineinbringens von freien Elektronen in den Kristall zu werden. Es wurde darauf der Versuch gemacht, Kathodenstrahlen im Vakuum in einen Kristall, an dem Spannung liegt, hineinzuschießen.

Versuchsanordnung: Eine einfache Kathodenröhre mit seitlicher Anode wurde durch Kapsel-, Vollmer- und Diffusionspumpe evakuiert. Zur Druckregulierung war sie durch eine Kapillare mit einem Zwischenvakuum verbunden. Betrieben wurde die Röhre von einer 16plattigen Influenzmaschine oder einem Induktorium. Für kleine Spannungen und große Intensitäten wurde eine Glühkathodenröhre benutzt. Die Kathodenstrahlen durchliefen einen metallischen, geerdeten Zylinder und traten in den Kanal eines metallischen Messingblockes ein, der besonders geerdet war und trafen auf eine etwa 2 mm dicke Kristallplatte, die außen auf dem Messingblock aufgekittet war, und das Rohr nach außen abschloß. Die Kathodenstrahlen würden den Kristall, der ja isoliert, im Augenblick auf die Spannung der Röhre aufladen; denn im günstigsten Falle wird ein verschwindend kleiner Bruchteil derselben eindringen und eine Leitung hervorrufen. Der bei vorliegender Anordnung auf den Kristall treffende Kathodenstrahlstrom wurde einmal gesondert gemessen und von der Größenordnung 10^{-5} Ampere gefunden, also 10000mal größer als lichtelektrische Ströme in Kristallen beobachtet werden. Durch die Aufladung entsteht eine hohe Spannung am Kristall, die weit über der kritischen Grenze des einsetzenden Dunkelstromes liegt, der alle Messungen unmöglich macht und den Kristall zerstört. Deshalb wurde die Seite des Kristalls, auf die die Kathodenstrahlen aufprallen, durch Kathodenzerstäubung schwach versilbert, und zwar so, daß der ZnS-Kristall noch vollkommen durchsichtig war und im auffallenden Lichte einen Spiegel zeigte. Der Silberbelag stellt einen guten Kontakt mit dem durchlochten Messingblock her und leitet die überschüssigen Elektronen zur Erde ab. Nur die Elektronen, die vermöge ihrer Geschwindigkeit den dünnen Silberspiegel durchschlagen, können in den Kristall wirklich eindringen und als freie Elektronen umherirren. Der Belag mußte öfter erneuert werden, da die aufprallenden Elektronen nach kurzer Zeit alles Silber restlos verdampften und der Kristall wieder isolierte. Auf die Außenseite des Kristalls war als Elektrode ein Stanniolstück gegenüber dem Kanal aufgeklebt, von dem eine sorgfältig in Metallrohre gelegte Leitung über ein empfindliches Galvanometer zu dem einen Ende einer Hochspannungsbatterie führte, die am anderen Ende geerdet war. Damit war die alte Versuchsanordnung, der übliche Stromkreis, wieder hergestellt: Der Messingblock als die eine geerdete Elektrode, Kristall, Stanniolelektrode, Galvanometer, Batterie, Erde.

Folgende Vorversuche wurden gemacht:

1. Der Kristall isolierte ohne Kathodenstrahlen vollkommen.

2. Bei Bestrahlung mit einer Nernstlampe von außen zeigte er einen lichtelektrischen, stationären Primärstrom von etwa $30 \cdot 10^{-10}$ Ampere.

3. Führte man die Leitung von der äußeren Elektrode über das Galvanometer direkt zur Erde, also ohne Spannung an den Kristall zu legen, und beschoß nun mit Kathodenstrahlen, so zeigte sich im Galvanometer kein Ausschlag, auch nicht bei längerer Bestrahlung.

Damit schien bewiesen, daß reine Versuchsbedingungen vorlagen, und daß Störungen nicht mehr möglich sein konnten.

Nun wurden bei einer anliegenden Spannung von etwa 1000 Volt am Kristall Kathodenstrahlen von etwa 10000 Volt Geschwindigkeit draufgeschickt. Der erwartete Effekt trat deutlich ein, als ein Strom von der Größe $3 - 30 \cdot 10^{-10}$ Amp., je nach Dicke des Silberbelages. Bei stärkerer Bestäubung blieb der Effekt aus, wie zu erwarten war. Es war dabei ganz gleich, ob man außen an den Kristall das positive oder das negative Ende der Batterie anlegte. Mit anderen Worten: Die einmal in den Kristall eingedrungenen freien Elektronen werden von der angelegten Spannung je nach dem Vorzeichen in der Richtung oder entgegen der Richtung der auftreffenden Kathodenstrahlen fortgeführt. Ob man die Primärelektronen allein oder von diesen ausgelöste Sekundärelektronen für die Leitung verantwortlich macht, ist völlig gleichgültig. Auf jeden Fall muß jedes abgewanderte Elektron ersetzt werden. Die Abhängigkeit dieses Effektes von der Kristalldicke, Größe der Spannung und der Röhrenspannung hätten noch untersucht werden können. Wegen der Undefiniertheit der Dicke des Silberspiegels wäre mit dem Resultat jedoch nicht viel anzufangen. Bei einem diesbezüglichen Versuch mit einer Glühkathodenröhre setzte der Effekt bei etwa 5000 Volt Röhrenspannung meßbar ein und stieg mit der Spannung stark an. Bei 20000 Volt waren starke Ströme der Größenordnung 10^{-8} Amp. wie beim gewöhnlichen lichtelektrischen Effekt vorhanden. Daß der neue Effekt wirklich dem lichtelektrischen Primärstrom entspricht, ist zwar wahrscheinlich, könnte aber erst behauptet werden, wenn es gelänge, einen Halleffekt derselben Größe zu finden wie beim Lichtstrom. Es wird aber technisch sehr schwierig sein, mit Kathodenstrahlen in starken magnetischen Feldern von mehreren tausend Gauss einwandfrei zu arbeiten.

Im Anschluß daran wurden dieselben Versuche mit Kanalstrahlen gemacht. Es trat ebenfalls ein Effekt auf. Nach Messungen von Rausch von Traubenberg durchschlagen schon Kanalstrahlen von einigen tausend Volt Geschwindigkeit eine Goldfolie von 0,3 μ. Sauerstoffkanalstrahlen treten im untersuchten Bereich bis 20000 Volt ungeladen aus, erzeugen aber auf der den Kanalstrahlen abgewandten Seite Sekundärelektronen in solcher Anzahl, daß der galvanometrisch gemessene negative Strom derselben größer war als der positive ungeschwächte Kanalstrahlstrom ohne Zwischenschaltung ein Goldfolie. Überträgt man diese Tatsache auf den vorliegende Kanalstrahleffekt, so kann man zur Erklärung desselben anführen, daß vielleicht die von der Silberschicht nach dem Kristall zu austretenden Sekundär-Elektronen die Leitfähigkei hervorrufen.

Es folgt hier eine Skizze der Versuchsanordnung und eine Übersicht der Ergebnisse:

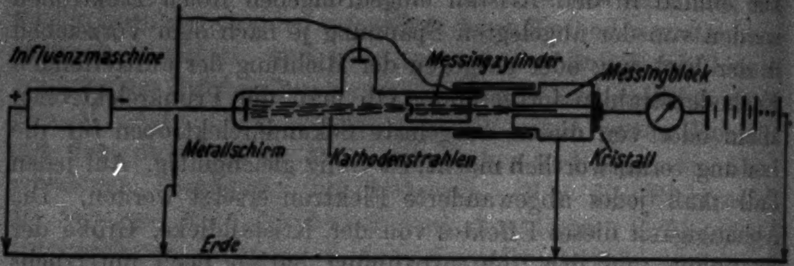
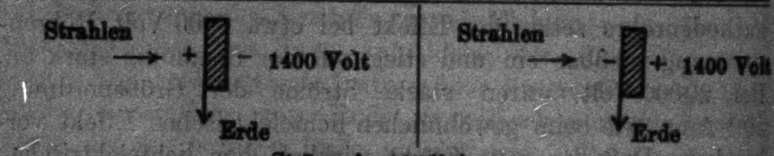

Influenzmaschine
+
-
Merallschirm
Kathodenstrahlen
Messingzylinder
Messingblock
Kristall
Erde

Fig. 8.

Tabelle 10.


Strahlen
+
-
1400 Volt
Erde
Strahlen
-
+
1400 Volt
Erde

Ströme in 10^{-10} Amp.

1. Influenzmaschine

	Kathodenstrahlen	Kanalstrahlen	Kathodenstrahlen	Kanalstrahlen
Ohne Spannung	0	0	0	0
Mit Spannung	80	6	24	6

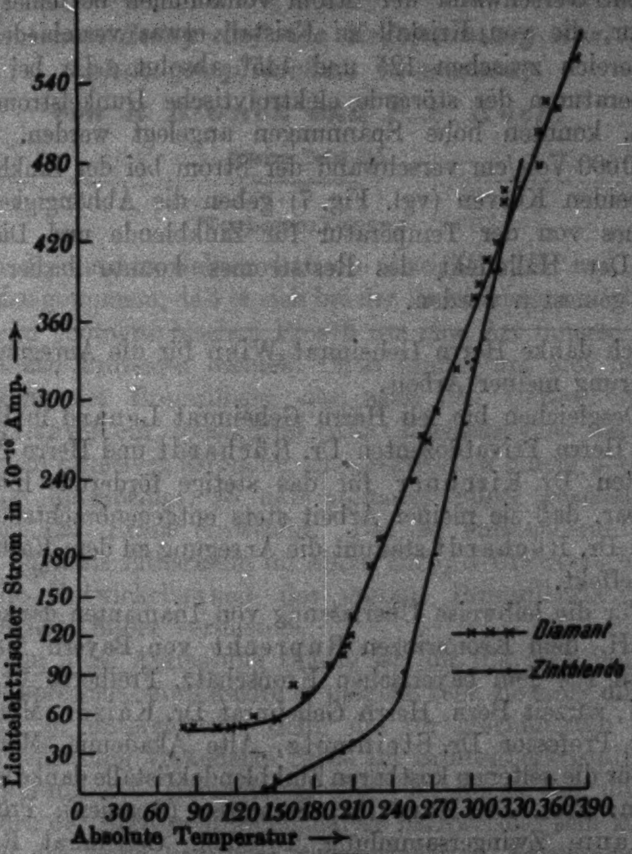
2. Induktor.

	Kathodenstrahlen	Kanalstrahlen	Kathodenstrahlen	Kanalstrahlen
Ohne Spannung	0	0	0	0
Mit Spannung	8	12	8	6

11. Die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Primärstromes von – 191° bis + 80°.

Bei Versuchen über die Temperaturabhängigkeit de Halleffektes mußte festgestellt werden, daß der lichtelektrische Primärstrom bei der Temperatur der flüssige

Luft bei Zinkblende vollkommen, beim Diamanten bis auf einen Bruchteil verschwand. Deshalb erschien es nötig, erst einmal die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit selbst zu untersuchen. Der Kristall wurde zwischen zwei auf Hartgummi isolierte Messingelektroden gesetzt und entweder direkt in die flüssige Luft getaucht oder für höhere Temperaturen mit einem doppelwandigen, heizbaren Ölthermostaten erwärmt. Die Temperaturmessung geschah mittels Thermoelement und, soweit als möglich, durch Thermometer. Daß die flüssige Luft etwa nicht das Licht absorbiert, wurde dadurch nachgewiesen, daß in den Strahlengang ein Dewargefäß mit flüssiger Luft gebracht wurde, bei dem ein Teil des Silberbelages ausgespart war. Wie zu erwarten war, wurde der



Kurve VII.

Strom nicht erheblich geschwächt. Es wurde dazu besonders reine flüssige Luft verwendet. Ein Diamant und mehrere ZnS-Kristalle wurden untersucht. Mit steigender Temperatur stieg der lichtelektrische Strom bei konstanter Beleuchtung und Spannung linear an. Von 82° bis etwa 135° absolut war der Strom beim Diamanten von der Temperatur unabhängig. Bei ZnS verschwand der Strom vollkommen bei einer Temperatur, die von Kristall zu Kristall etwas verschieden war im Bereich zwischen 125 und 145° absolut. Da bei tiefen Temperaturen der störende elektrolytische Dunkelstrom wegbleibt, konnten hohe Spannungen angelegt werden. Auch bei 20000 Volt/cm verschwand der Strom bei der Zinkblende. Die beiden Kurven (vgl. Fig. 7) geben die Abhängigkeit des Stromes von der Temperatur für Zinkblende und Diamant an. Der Halleffekt des Reststromes konnte bisher noch nicht gemessen werden.

Ich danke Herrn Geheimrat Wien für die Anregung und Förderung meiner Arbeit.

Desgleichen bin ich Herrn Geheimrat Lenard in Heidelberg, Herrn Privatdozenten Dr. Rüchardt und Herrn Privatdozenten Dr. Kirchner für das stetige fördernde Interesse dankbar, daß sie meiner Arbeit stets entgegenbrachten. Von Herrn Dr. Rüchardt stammt die Anregung zu dem Kathodenstrahleffekt.

Für die leihweise Überlassung von Diamanten danke ich: S. K. H. dem Kronprinzen Ruprecht von Bayern für Diamanten aus dem bayerischen Kronschatz, Freiherrn Dr. von Nägli, zurzeit Bern, Herrn Geheimrat Dr. Kaiser, München, Herrn Professor Dr. Steinmetz, Alte Akademie, München.

Für die seltenen kostbaren Zinkblendekristalle danke ich den Herren: Prof. Dr. Pardillo, Saragossa (Spanien), Professor Riemann, Zwingersammlung, Dresden, Geheimrat Rinne, Leipzig, Prof. Bielowsky, Berlin, Prof. Steinmetz, München.

Die schönsten und reinsten Stücke verdanke ich meinen lieben Bundesbrüdern: Geheimrat Öbecke, Techn. Hochschule, München, Generaldirektor Dr. Tausent, Santander, Spanien.

München, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 17. Juni 1925.)

2. *Über die Ermittlung der Intensitätsverhältnisse in Systemen von Debye-Scherrer-Ringen. Anwendung auf die Erforschung des photographischen Prozesses;*

von R. Blunck und P. P. Koch.

(Hierzu Tafel II.)

Vorbemerkungen.

In den letzten Jahren hat die Ansicht mehr und mehr an Boden gewonnen, daß es sich bei der Entstehung des latenten Bildes im photographischen Prozeß um eine Art inneren lichtelektrischen Prozesses handelt. Man nimmt an, daß bei der Belichtung des Bromsilbers, das nach den Untersuchungen von Wilsey[1]) ein Ionengitter vom Kochsalztypus darstellt, von einem negativen Bromion ein Elektron zu einem positiven Silberion überspringt, so daß atomares Silber zurückbleibt, während das Brom entweicht. Das so entstandene Silber würde dann als Silberkeim im Sinne Lüppo-Cramers wirken und die Entwickelbarkeit des ganzen Bromsilberkorns zu metallischem Silber vermitteln.

Wenn diese Auffassung richtig ist, für die viele indirekte Gründe sprechen, dann dürfte es möglich sein, sie einer direkten Prüfung zu unterziehen. Denn die im geschilderten Sinne durch Belichtung veränderte Stelle im Bromsilberkristall stellt eine Störung des Raumgitters dar, die durch die üblichen Methoden der Röntgenstrahlenanalyse nachweisbar sein könnte. Die auf der Hand liegenden Schwierigkeiten, herrührend einmal von dem bei den üblichen photographischen Verfahren vermutlich überaus geringen prozentischen Verhältnis der „Masse des latenten Bildes" zur Gesamtmasse des Bromsilberkornes und herrührend ferner davon, daß die zur Untersuchung der Struktur benötigte Röntgenstrahlung ihrerseits Substanz des latenten Bildes schafft, scheinen nicht unüber-

---

1) R. B. Wilsey, Phil. Mag. 42. S. 262. 1921.

windlich zu sein. Denn man kann einmal das zu behandelnde Bromsilberkorn so klein wählen, daß der eben genannte Prozentsatz auf alle Fälle erheblich wird, und man kann ferner das Bromsilber den analysierenden Röntgenstrahl mittels eines Strömungsverfahrens so rasch passieren lassen, daß durch den Röntgenstrahl selbst Substanz des latenten Bildes nicht in merklicher Menge erzeugt wird.

Für die Untersuchung der Struktur des unbelichteten und belichteten Bromsilbers kommt zurzeit wohl hauptsächlich nur die Pulvermethode nach Debye und Scherrer[1]) in Betracht und zwar in einer Form, bei der nicht nur die geometrische Lage der Ringe festgelegt wird, sondern auch die Intensitätsverhältnisse in den Einzelringen und im Gesamtringsystem.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war es, zunächst ein derartiges photometrisches Meßverfahren auszuarbeiten, das sich vielleicht auch für mancherlei andere Fragen als brauchbar erweisen wird.

Meßverfahren.

Wegen der vielen in die Augen springenden Vorzüge wurde eine Methode der photographischen Photometrie gewählt. Das Problem ist erledigt, sowie es gelingt, die auf den photographischen Aufnahmen des Ringsystems sich ergebenden Schwärzungen in Intensitäten des die Schwärzungen bedingenden Röntgenlichtes umzuwerten. Stellt man die Ringaufnahmen mit merklich monochromatischem Röntgenlicht her, dann ist diese Umwertung sogar ohne Benutzung besonderer „Intensitätsmarken" möglich, da sich die Beziehung zwischen Intensität und Schwärzung für derartiges Licht als besonders einfach ergeben hat.[2]) Obwohl der einfache Verlauf der Schwärzungskurven für Röntgenlicht auch von späteren Beobachtern bestätigt worden ist, schien es aber doch noch einmal ratsam, die Ringaufnahmen so vorzunehmen, daß diese selbst die nötigen Daten enthielten, um die Reduktion der Schwärzungen auf Intensitäten direkt vorzunehmen.

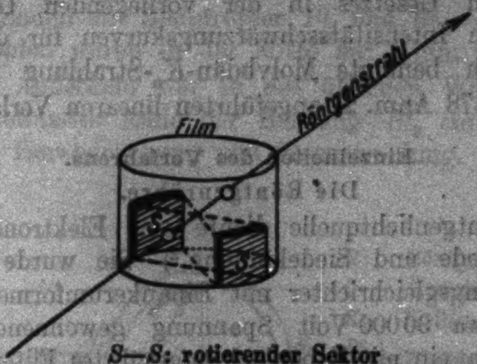
---

1) P. Debye u. P. Scherrer, Gött. Nachr. 1916. Sitz. v. 4. Dez. 1915.

2) W. Friedrich u. P. P. Koch, Ann. d. Phys. 45. S. 399. 1914. Die Schwärzung als Funktion der Intensität des Röntgenlichtes aufgetragen, ist bis zu Schwärzungen von etwa dem Betrag 1,0 eine gerade Linie, d. h. für Röntgenstrahlen besteht — entgegen dem Verhalten der Platte gegenüber Licht — kein Schwellenwert.

Debye-Scherrer-Kamera mit Photometereinrichtung.

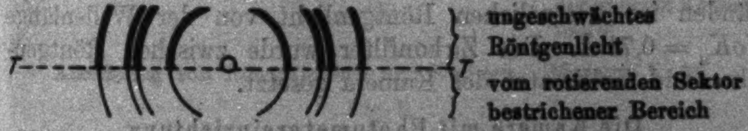
Deshalb wurde eine Kamera üblicher Konstruktion[1]) in der Weise ergänzt, daß in der unteren Hälfte ein rotierender Zylindersektor eingebaut wurde, den ein kleiner Hilfsmotor während der Aufnahme des Ringsystems in Umlauf hielt (Fig. 1). Mit dieser Kamera erhält man Ringaufnahmen nach Art der Fig. 2, bei denen die obere Hälfte stärker geschwärzt ist als die untere, wobei die Abstufung in der Schwärzung durch die Öffnung des rotierenden Zylindersektors bedingt wird. Da die Gültigkeit des **Talbotschen** Gesetzes[2])



S—S: rotierender Sektor

Debye-Scherrer-Kamera mit Photometereinrichtung.

Fig. 1.


T
T
ungeschwächtes Röntgenlicht
vom rotierenden Sektor bestrichener Bereich

Schema einer Ringaufnahme mit der Photometerkamera.

T—T: Trennungslinie verursacht durch den rotierenden Sektor.

Fig. 2.

---

[1]) Siehe z. B. **Zsigmondy**, Lehrb. d. Kolloidchemie. 3. Aufl. 1920. S. 396 (Anhang v. **P. Scherrer**).

[2]) Dieses wäre in der **Helmholtzschen** Fassung auf Röntgenstrahlen angewandt, etwa so zu formulieren: „Wenn eine Stelle einer photographischen Schicht von periodisch veränderlichem und regelmäßig in derselben Weise wiederkehrendem Röntgenlichte getroffen wird, so entsteht eine Schwärzung, die der gleich ist, welche entstehen würde, wenn das während einer jeden Periode eintreffende Licht gleichmäßig über die ganze Dauer der Periode verteilt wäre.“

für Röntgenstrahlen wiederholt nachgewiesen worden ist[1]), ist das Intensitätsverhältnis zwischen dem oberen Teil der Ringaufnahme und dem unteren Teil bekannt und damit sind alle Daten gegeben, um die Intensitätsschwärzungskurve zu konstruieren. Ein Vorzug des Verfahrens besteht darin, daß Schwankungen in den Betriebsverhältnissen der benutzten Röntgenröhre auf das Ergebnis ohne Einfluß sind. Vorweg sei bemerkt, daß alle unter der Annahme der Gültigkeit des Talbotschen Gesetzes in der vorliegenden Untersuchung konstruierten Intensitätsschwärzungskurven für die zunächst ausschließlich benutzte Molybdän-K_α-Strahlung ($\lambda = 0{,}71$ Å. den auf S. 478 Anm. 2) angeführten linearen Verlauf ergaben.

Einzelheiten des Verfahrens.

Die Röntgenröhre.

Als Röntgenlichtquelle diente eine Elektronenröhre mit Molybdänanode und Siedekühlung.[2]) Sie wurde mit einem Hochspannungsgleichrichter mit Einankerumformer betrieben. Die bei etwa 30000 Volt Spannung gewonnene Strahlung wurde durch ein mit Zaponlack angerührtes Filter von 0,05 g Zirkondioxyd pro Quadratzentimeter weitgehend von der MoK_β-Linie ($\lambda = 0{,}633$ Å.) und dem Bremsspektrum befreit. Wie S. 485 gezeigt wird, erhält man unter diesen Umständen im wesentlichen Röntgenlicht von der Wellenlänge $MoK_\alpha = 0{,}71$ Å. Das Zirkonfilter wurde zwischen Röntgenröhre und Kollimator der Kamera gesetzt.

Die Kamera mit Photometereinrichtung.

Eine maßstäbliche Zeichnung der gegenseitigen Anordnung von Röntgenröhre und Kamera ist in der Fig. 3 wiedergegeben. Die Kamera war von der allgemein gebräuchlichen Form und in ihren Abmessungen einem von **Scherrer**[3]) angegebenen Modell nachgebildet. Der Radius der Kamera war 32 mm. Der Aufnahmefilm wurde fest gegen die innere Wand des Kameragehäuses *C* gepreßt. Dieses wurde zum Schutz gegen

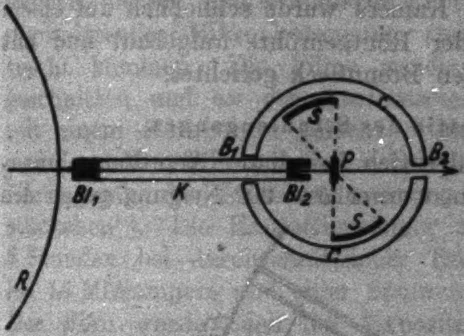
---

1) Siehe z. B. **W. Friedrich** u. **P. P. Koch**, Ann. d. Phys. 45. S. 399. 1914.

2) Die Röhre, die sich bei den Versuchen bestens bewährt hat, wurde dem Institut in freundlichster Weise von der Firma C. H. F. Müller, Hamburg, geschenkt, wofür auch an dieser Stelle nochmals herzlichst gedankt sei.

3) Siehe Anm. 1, S. 479.

Streuröntgenstrahlung oben und unten mit Bleiplatten abgedeckt. Das Kameragehäuse trug je eine Durchbohrung B_1 und B_2 zur Aufnahme des Kollimatorrohres und für den Austritt des Strahles aus der Kamera. Zum Schutz gegen optisches Licht wurde über den Aufnahmefilm ein Zylinder aus starkem schwarzen Papier geschoben, der gleichfalls je ein Loch für den Ein- und Austritt des Röntgenstrahls aufwieß. Der justierbare Kollimator K bestand aus einem Messingrohr, das an den Enden mit Bleipfropfen Bl_1 und Bl_2 versehen war. Die Bleipfropfen waren in der Mitte auf 1 mm lichte Weite ausgebohrt. Außerdem war in der üblichen Weise das der Kamera zugewandte Ende der Bohrung Bl_2 ein wenig aufgeweitet zur Herabdrückung von Streustrahlung.



R: **Röntgenröhre**
C: **Kameragehäuse**
K: **Kollimatorrohr**
Bl_1 } **Bleiblenden**
Bl_2 }
P: **zu untersuchendes Präparat**
S: **rotierender Sektor in der unteren Kamerahälfte**

Anordnung von Röntgenröhre und Kamera. (Maßstab 1 : 3).

Fig. 3.

Die das Kameragehäuse nach unten abschließende Bleiplatte war drehbar. Sie trug den Zylindersektor S aus Blei. Es standen 2 Sektorsysteme zur Verfügung mit den Schwächungsfaktoren 0,75 bzw. 0,88. Die Drehung erfolgte mit Hilfe eines Elektromotors. Es wurde mit Umdrehungszahlen des Sektors von etwa 30 pro Minute gearbeitet. Da die Röntgenapparatur 70 Impulse pro Sekunde lieferte, bestand keine Gefahr für Stroboskopeffekte.

Das Präparat.

In der Mitte der Kamera wurde das Präparat in Form eines Plättchens von etwa 0,25 mm Dicke angebracht. Die Plättchenform hat gegenüber der sonst meist verwendeten

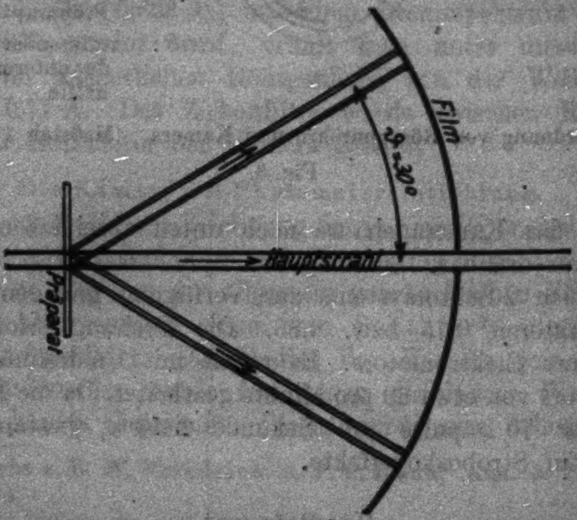
Stäbchenform den Vorteil, daß sich bei ihr die Intensitätsverteilung in den Debye-Scherrerringen aus den geometrischen Verhältnissen der Anordnung besonders einfach berechnen läßt (vgl. S. 489ff.).

Die Justierung.

Die Justierung der Apparatur wurde in folgender Weise vorgenommen: Zunächst wurde dafür gesorgt, daß das Präparat möglichst genau in der Mitte der Kamera stand und von dem senkrecht zur Kamaraachse gerichteten Röntgenstrahl in der Mitte senkrecht getroffen wurde. Darauf folgte die Justierung des Sektors. Der Sektor wurde so eingestellt, daß er beim Rotieren den Röntgenstrahl in der Kamera von unten gerade berührte, aber noch kein direktes Röntgenlicht abfing. Die so justierte Kamera wurde schließlich auf einem Bock unmittelbar vor der Röntgenröhre aufgebaut und mit dem Kollimator auf deren Brennfleck gerichtet.

Die Geometrie des Strahlenganges.

Der Strahlengang, der sich bei dieser Anordnung innerhalb der Kamera für einen unter $\vartheta = 30^0$ Neigung gegen den



Strahlengang in der Debye-Scherrer-Kamera. (Maßstab 1,5 : 1,0).
Fig. 4.

Hauptstrahl gelegenen Ring ergab, ist in der Fig. 4 dargestellt. Die Durchdringung Strahl—Plättchen hatte die Gestalt eines flachen Kreiszylinders von etwa 1,2 mm Durchmesser und 0,25 mm Höhe. Die von der Ausdehnung des Brennflecks und der Geometrie des Kollimators herrührende geringe Divergenz der Strahlen (etwa 80′) wurde in der Figur nicht berücksichtigt.

Das Aufnahmeverfahren.

Als Aufnahmematerial dienten doppelt begossene Röntgenfilms der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin[1]) (Agfa-Röntgenfilms), die sich bestens bewährten. Insbesondere ergab sich für die benutzte Strahlung, daß der Bereich, innerhalb dessen Proportionalität zwischen Intensität des Röntgenlichtes und dadurch erzeugter Schwärzung gilt, sich bis über die Schwärzung 2 hinaus erstreckt, also bis zu den Schwärzungen, die für photographische Photometrie unter Benutzung registrierender Mikrophotometer zurzeit überhaupt in Betracht kommen. Die Films wurden nach einer Schablone geschnitten und an der Austrittsstelle für den Hauptstrahl mit einem Korkbohrer gelocht. Eine nicht zu kleine Probe von demselben Film wurde für die spätere Entwicklung zwecks Bestimmung der Schleierschwärzung zurückgelegt („Schleierstückchen"). Die Expositionsdauer variierte zwischen 2 und 5 Stunden bei durchschnittlicher Röhrenstromstärke von 12 bis 15 Milliampere und einer Spannung von etwa 30000 Volt. Der Film wurde nach der Exposition zusammen mit dem Schleierstückchen in Metolhydrochinonentwickler unter ständiger Bewegung und häufigem Umkehren etwa 8 Minuten lang entwickelt, darauf fixiert und gewässert. Eine so gewonnene Aufnahme ist als Positiv auf der beigefügten Kopie dargestellt (vgl. Fig. 5, Taf. II).

Die untere Hälfte ist durch den rotierenden Sektor im Verhältnis 0,75 : 1 geschwächt.

In der oberen Hälfte des Films sieht man einen Schatten, herrührend von einem zur Bestimmung der Absorption dienenden Präparat. Dieses bestand aus dem gleichen Material und hatte die gleiche Dicke wie das zur Erzeugung der Ringe dienende

---

[1]) Der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation Berlin, die uns die Filme kostenlos zur Verfügung stellte, sagen wir auch hier nochmals unseren herzlichsten Dank. Das uns erwiesene Entgegenkommen schätzen wir um so höher, als das Institut während der Inflation derartige Anschaffungen aus eigenen Mitteln nicht machen konnte.

Präparat in der Kameramitte. Zur Unterscheidung von letzterem sei es als „Absorptionsplättchen" bezeichnet. Es stand in 4 mm Abstand vom Film so, daß es seinen Schatten auf einen oder mehrere Debye-Scherrerringe oberhalb des Sektorschattens warf.

Um die zu erwartende Intensitätsverteilung in den einzelnen Ringen berechnen und mit der gemessenen vergleichen zu können, wurde im Anschluß an jede Ringaufnahme die Spur des Hauptstrahls am Filmort, also beim Austritt aus der Kamera photographiert („Durchstoßungsaufnahme").

Die Ausmessung der Aufnahmen.

Zur photometrischen Auswertung der gewonnenen Aufnahmen wurde das registrierende Mikrophotometer[1]) herangezogen. Es standen zwei Ausführungsformen zur Verfügung, einmal ein Photometer mit den Übersetzungsverhältnissen 1 : 7,8 und 1 : 46,6[2]) und dann ein Komparator mit dem Übersetzungsverhältnis 1 : 1.[3]) Das erste Instrument diente zur Ermittlung der Intensitätsverteilung im Einzelringe. Das letztere wurde benutzt, wenn es auf Feststellung der Lage der Intensitätsmaxima (Ringdurchmesser) ankam.

Die Spaltdimensionen der Photometer (0,02 · 0,75 qmm beim ersten Instrument und 0,08 · 1,0 qmm beim Komparator) waren so gewählt, daß sie bei der gegebenen Ringbreite von etwa 2 mm eine Korrektion an den gemessenen Schwärzungsverteilungen nicht erforderlich machten.

Die Ausmessung von Aufnahmen, die photometrisch verwertet werden sollten (vgl. Fig. 2 S. 479), erfolgte in der Art, daß man den Verlauf der Schwärzungen längs der Trennungslinie *T*—*T* möglichst dicht an dieser je in der oberen und unteren Hälfte der Aufnahme registrierte. So erhielt man zwei Schwärzungskurven, für die das sie verursachende Intensitätsverhältnis bekannt war.

Mit Hilfe des von **Stark**[4]) angegebenen geistreichen Verfahrens läßt sich daraus sofort die Kurve konstruieren, die die Beziehung zwischen relativer Intensität des Röntgenlichtes und dadurch erzeugter Schwärzung des Films angibt

---

[1]) **P. P. Koch**, Ann. d. Phys. **39**. S. 709. 1912.
[2]) **F. Goos**, Zeitschr. f. Instrmkd. **41**. S. 313. 1921.
[3]) **F. Goos**, Phys. Zeitschr. **22**. S. 648. 1921.
[4]) **J. Stark**, Ann. d. Phys. **35**. S. 461. 1911.

(Intensitätskurve). Damit läßt sich dann jede andere auf dem Film zu messende Schwärzung auf Intensität zurückführen und zum Beispiel die Wirkung des „Absorptionsplättchens“ (vgl. S. 493 Zeile 2), die Intensitätsverteilung in der „Durchstoßungsaufnahme“ (S. 489 unten) u. a. m. ermitteln.

Ergebnisse.

Zusammensetzung der benutzten Strahlung.

Um zunächst über die Zusammensetzung der benutzten Strahlung, so wie sie in das Kollimatorrohr eintrat, Auskunft zu erhalten (— die Strahlung ging, wie S. 480 bemerkt wurde, von einer Molybdänantikathode aus und war durch Zirkondioxyd gefiltert —), wurden Drehkristallaufnahmen des Spektrums an Steinsalz mit und ohne Filter hergestellt. Es zeigte sich, daß die photographische Wirkung der MoK_β-Linie durch die Filterung mit Zirkondioxyd auf etwa den fünften Teil herabgedrückt wurde.

Eine weitere Untersuchung bezog sich auf die spektrale Zusammensetzung der vom Präparat gestreuten auf den zur Aufnahme der Ringe bestimmten Film auffallenden Röntgenstrahlung. Sie erfolgte mittels Messung der Absorption in Aluminiumblech auf photographisch-photometrischem Wege. Dazu lag in etwa 2—3 mm Abstand vom Aufnahmefilm ein Aluminiumblech von 0,11 mm Dicke und etwa 5 mm Breite. Die photometrische Auswertung derartiger Ringaufnahmen ergab, daß die benutzte Strahlung, wenn die auf das Aluminium auffallende Strahlung zu 1,00 angenommen wurde, im Aluminium auf folgende Intensitäten geschwächt wurde:

Tabelle.

Ablenkungswinkel ϑ vgl. Fig. 4, S. 482	14°	17,5°	19°	20°	24°	29°	32°	34°
durchgelassene Intensität	0,86	0,90	0,86	0,86	0,85	0,88	0,85	0,85

Mittelwert der durchgelassenen Intensität: 0,86.

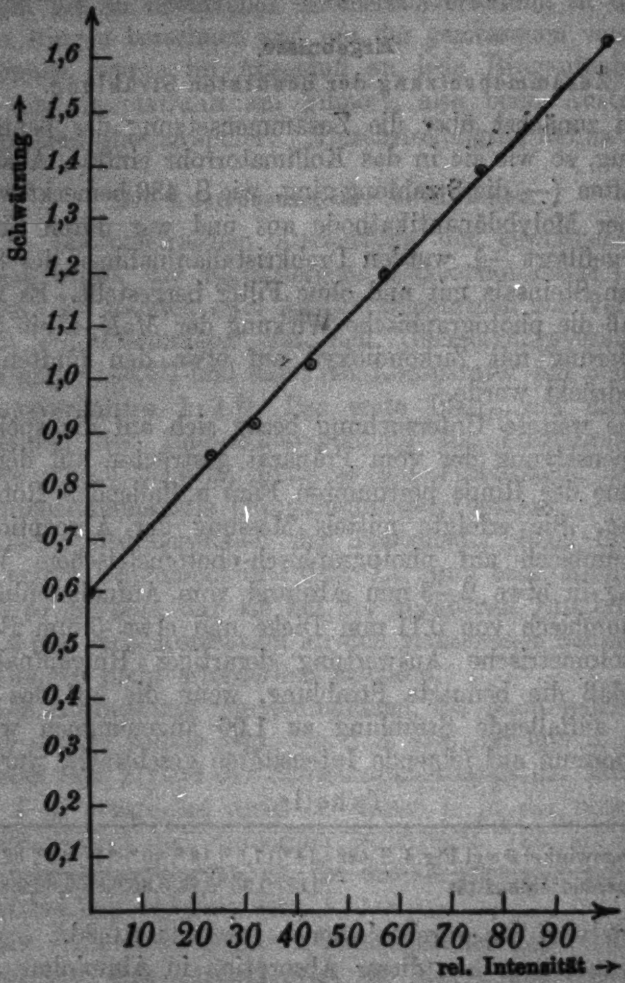
Rechnet man aus dieser Absorption in Aluminium nach den von **Glocker**[1]) angegebenen Beziehungen die Wellenlänge der benutzten Strahlung aus, so ergibt sich der Wert 0,69 Å., ein Zeichen dafür, daß am Zustandekommen der Ringaufnahmen im wesentlichen Strahlung des MoK_α-Dubletts von der Wellenlänge 0,71 Å, beteiligt ist.

---

[1]) R. Glocker, Phys. Zeitschr. 19. S. 66. 1918.

Das Schwärzungsgesetz für Röntgenstrahlen der Wellenlänge 0,71 Å.

Das S. 483ff. beschriebene Aufnahmeverfahren für die Debye-Scherrerringe, das es gestattet, die Intensitätsverteilung



Lineare Beziehung zwischen Intensität des Röntgenlichts und dadurch erzeugter Schwärzung (für $\lambda = 0{,}71$ Å.).

Fig. 6.

in den Ringsystemen festzustellen, liefert naturgemäß auch den Zusammenhang zwischen der Intensität der Röntgenstrahlen und der dadurch erzeugten Schwärzung. Dabei ist die Schwärzung S in der üblichen Weise definiert als $S = \log^{10} Jo/J$, wo Jo bzw. J die Intensitäten eines Lichtstrahls vor bzw. nach Passieren der geschwärzten Stelle bedeuten.

Zur Durchführung der Schwärzungsmessung, die wie S. 484 bemerkt, mit dem Registrierphotometer erfolgte, wurde dieses mit einer Schwärzungsnormalen geeicht. Letztere war ihrerseits mit einer photoelektrischen Zelle als empfindlichem Organ unter Einschaltung eines rotierenden Sektors oder zweier Nicols ausgewertet. Die mit beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse stimmten auf 1—2 Proz. überein. Anstatt mit einer Schwärzungsnormalen zu arbeiten, wurde später auch vielfach in der Weise vorgegangen, daß bei in den Strahlengang des Photometers eingeschaltetem „Schleierstück“ (vgl. S. 483) mittels eines rotierenden Sektors die Eichung des Photometers auf Schwärzung direkt erfolgte. Letztere Methode liefert ohne weiteres die durch die Röntgenstrahlung erzeugte über dem Schleier liegende Filmschwärzung.

Auf diese Art wurden insgesamt etwa 12 Aufnahmen verarbeitet. Sie lieferten übereinstimmend die schon S. 478 erwähnte lineare Beziehung zwischen Intensität des Röntgenlichtes und dadurch erzeugter Schwärzung. Als Beispiel diene Fig. 6.

Abszissen sind relative Intensitäten des Röntgenlichtes der Wellenlänge 0,71 Å., Ordinaten Schwärzungen. Wie bereits S. 483 bemerkt, hat sich aus einer großen Reihe von Versuchen ergeben, daß für die benutzten Agfa-Röntgenfilms die lineare Beziehung über die Schwärzung 2 hinaus gilt, also so weit wie das Registrierphotometer überhaupt mit Vorteil benutzt werden kann. Diese neuerliche Bestätigung des linearen Gesetzes macht die jedesmalige Verwendung des rotierenden Sektors bei Aufnahmen von Debye-Scherrerringen mit monochromatischem Röntgenlicht überflüssig. Die photographische Photometrie mit Röntgenstrahlen vereinfacht sich dadurch wesentlich gegenüber der mit optischem Licht.

Das Silber entwickelter photographischer Schichten.

Als besonders einfach zu behandelnder Fall wurde die Frage nach der Struktur des Silbers in entwickelten photographischen Schichten in Angriff genommen.

Dazu wurde eine photographische Trockenplatte bei kräftigem Tageslicht im Metolhydrochinonentwickler entwickelt, dann fixiert und gewässert. Hierauf wurde sie von der Glasplatte abgelöst und getrocknet. Aus dem Präparat wurden 15 Kreisscheibchen von je 5 mm Durchmesser herausgestanzt und zu einem Plättchen von etwa 0,23 mm Gesamtdicke aufeinandergelegt, das durch Zusammenpressen am Rande zusammengehalten wurde. Die Plättchenform wurde gewählt, weil sie für die photometrische Auswertung der Debye-Scherrerringe Vorteile bot (S. 490ff.). Auf gleiche Art wurde ein Plättchen hergestellt zwecks Feststellung der Absorption des Röntgenlichtes und schließlich ein weiteres, bei dem ohne vorhergehende Belichtung das Bromsilber durch Ausfixieren entfernt war. Letzteres diente zur Ermittlung der Wirkung der Gelatine ohne Bromsilber bzw. Silber.

Insgesamt wurden etwa 6 Silberpräparate geröntgt und lieferten sämtlich wohl definierte Ringsysteme. Die Ermittlung der Ringdurchmesser erfolgte, wie S. 484 angegeben, mittels des Registrierkomparators. Die Durchrechnung nach bekannten Verfahren führte auf das flächenzentrierte kubische Raumgitter des metallischen Silbers mit einer Kantenlänge des Elementarwürfels von 0,408 Å. in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen Vegards.[1]) Somit ergibt sich, daß die Struktur des Silbers entwickelter photographischer Schichten die des gewöhnlichen metallischen Silbers ist.

Der innerste Ring, der sich schon durch seine Verwaschenheit von den anderen Ringen unterschied, konnte im Ringschema des Silbergitters nicht untergebracht werden. Er erwies sich als eindeutig herrührend von der als Bindemittel für das Silber benutzten Gelatine.

Die Bestimmung der Intensitätsverteilung in den Einzelringen gibt im Anschluß an die grundlegenden Untersuchungen von Scherrer[2]) die Möglichkeit, gewisse Aussagen über die Größe der Elementarkriställchen zu machen, aus denen gegebenenfalls das Silberkorn der photographischen Schicht, dessen mittlerer Durchmesser etwa 1—2 μ zu betragen pflegt, zusammengesetzt sein könnte.

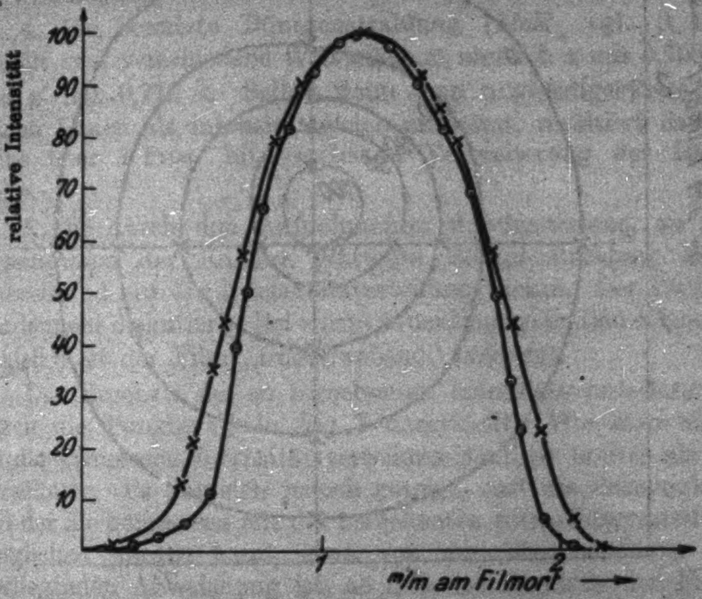
---

1) L. Vegard, Phil. Mag. 31. S. 83. 1916.

2) P. Scherrer, Gött. Akad. S. 98. 1918.

Zu diesem Zweck ist es nötig, einen Vergleich anzustellen zwischen der gemessenen Intensitätsverteilung in einem Einzelring und der Intensitätsverteilung, wie sie sich rechnerisch aus der Geometrie der Anordnung ergibt.

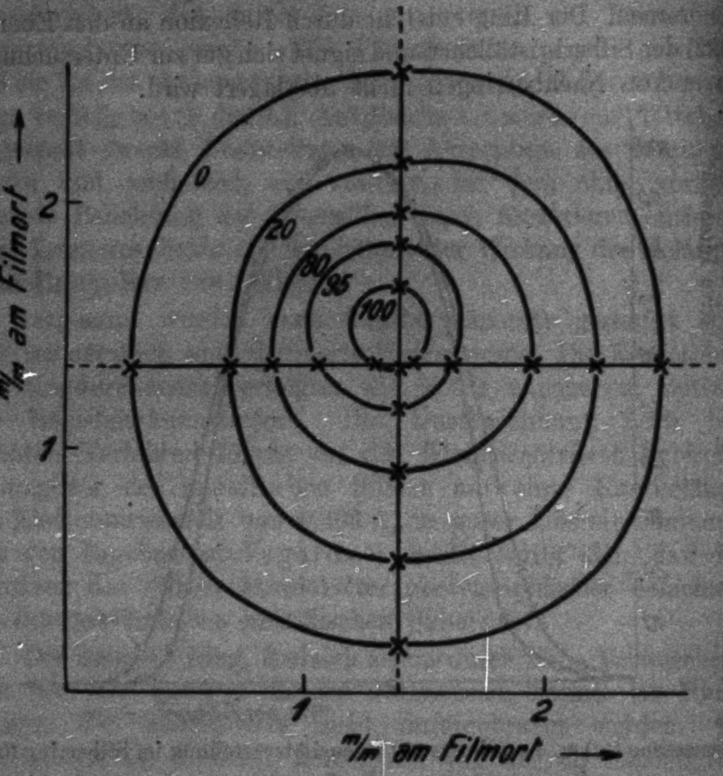
Der Vergleich wurde am dritten Silberring — gerechnet von der Durchstoßstelle des primären Röntgenstrahls — vorgenommen. Der Ring entsteht durch Reflexion an den Ebenen (022) der Silberkriställchen und eignet sich gut zur Untersuchung, da er von Nachbarringen nicht überlagert wird.



Gemessene (×) u. berechnete (⊙) Intensitätsverteilung im Silberring (022).
Fig. 7.

Die gemessene Intensitätsverteilung ist in Fig. 7 durch die Punkte × dargestellt. Sie wurde gewonnen unter Verwendung der 46,6fachen Übersetzung des Registrierphotometers.

Die Berechnung der aus der Geometrie der Anordnung zu erwartenden Intensitätsverteilung wurde folgendermaßen vorgenommen: Die nach S. 484 erhaltene Durchstoßungsspur des primären Röntgenstrahls am Filmort beim Austritt aus der Kamera wurde in zwei zueinander senkrechten Richtungen ausphotometriert und hieraus die „Isophoten“ des Röntgenstrahlquerschnitts gezeichnet. Ein Beispiel eines so erhaltenen Isophotensystems zeigt Fig. 8. Die an die einzelnen Kurven eingeschriebenen Zahlen sind relative Intensitäten. Um die Figur nicht zu verwirren, ist nur ein Teil der gemessenen Isophoten eingezeichnet.



Isophoten des Querschnitts durch den Röntgenstrahl am Filmort.
Fig. 8.

Die Übereinanderlagerung der Isophotensysteme, genommen längs der Peripherie des Debye-Scherrerringes, gibt die geometrisch zu erwartende Intensitätsverteilung im Ring. Dabei wurden folgende Einzelheiten berücksichtigt:

1. Liegt der Ring unter einem Winkel ϑ gegen den primären Röntgenstrahl (Fig. 4), so ist die durch die Aufsummierung der Isophotensysteme gewonnene Intensitätsverteilung durch Multiplikation mit cos ϑ zu verschmälern.

2. Die endliche Dicke des Präparates wirkt verbreiternd auf die Intensitätsverteilung. Der Einfluß läßt sich graphisch ermitteln. Die Wirkung war im vorliegenden Fall (Präparatdicke 0,23 mm S. 488) für die Halbweite[1]) weniger als 1 Proz. derselben.

3. Auch der Einfluß der Absorption läßt sich graphisch leicht ermitteln. Er ergab sich im vorliegenden Fall (Absorption 20—30 Proz. der auffallenden Strahlung) gleichfalls als wirkungslos.

4. Die benutzte Röntgenstrahlung (*MoK_a* vgl. S. 485) enthält zwei verschiedene Wellenlängen, nämlich α mit 0,708 Å. und α' mit 0,712 Å. Selbst wenn man ungünstigerweise die beiden Linien als intensitätsgleich annimmt, resultiert daraus keine über 1 Proz. hinausgehende Verbreiterung der Halbweite.

5. Die durch den Aufnahmefilm durchgetretene, an der Messingwand der Kamera gestreute Röntgenstrahlung kann verbreiternd auf die Intensitätsverteilung wirken. Der Einfluß wurde nicht diskutiert. Bei einem neuerdings gebauten Kameramodell[2]) ist der Film „freischwebend" befestigt.

Das Ergebnis der so berechneten Intensitätsverteilung ist durch die Punkte ⊙ in Fig. 7 dargestellt. Wie man sieht, ist die gemessene Intensitätsverteilung deutlich breiter als die berechnete. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Genauigkeit, mit der die gemessene mit der berechneten Intensitätsverteilung verglichen werden kann, etwa von der Größenordnung der vorliegenden Abweichung ist, so daß das Ergebnis der Fig. 7 als befriedigende Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung gedeutet werden soll.

Nimmt man eine Verbreiterung der gemessenen Halbweite gegenüber der berechneten um mindestens 20 Proz. der berechneten Halbweite als sicher nachweisbar an, so läßt sich eine untere Grenze für die Teilchengröße festlegen. Voraussetzung ist dabei, daß es sich um eine einheitliche Teilchengröße handelt und daß die Teilchen in *einer* Richtung — nämlich in der senkrecht zur ringerzeugenden Netzebene —

---

[1]) Die Halbweite ist die Breite der Intensitätsverteilungskurve an der relativ zur Maximalintensität genommenen Intensität 0,5.

[2]) Vgl. die folgende Veröffentlichung von P. P. Koch u. H. Vogler.

die Dicke Δ haben, während sie *in* der Richtung dieser Netzebene unendlich ausgedehnt sind.

Hätte der primäre, das Pulverpräparat durchdringende Röntgenstrahl den Querschnitt Null, so müßte sich die Intensitätsverteilung im Ring darstellen lassen durch die Beziehung:

$$J = \frac{\sin^2\psi}{\psi^2}\,.$$

Dabei ist die Breite des Ringes zwischen den ersten beiderseitigen Minimis gegeben als:

$$2\cdot\frac{\lambda}{\Delta}\cdot\frac{1}{\cos\frac{\vartheta}{2}}\,.$$

λ = Wellenlänge des Röntgenlichtes, ϑ = Winkel zwischen primärem und reflektiertem Röntgenstrahl (Fig. 4).

Aus der derart festgelegten Intensitätsverteilung im Ring für den Röntgenstrahlquerschnitt Null erhielt man die Verteilung für den tatsächlich benutzten Querschnitt durch graphische Summierung.

Zur Durchführung dieses Verfahrens für den vorliegenden Fall wurde ein System von Kurven konstruiert für $\lambda = 0{,}71$ Å. und verschiedene Δ zwischen 6 Å. und 50 Å. Zugrunde gelegt wurde dabei, als lediglich durch den endlichen Querschnitt des Röntgenstrahls und die Geometrie der Anordnung bedingt, die Intensitätsverteilung der Fig. 7.

So ergab sich Fig. 9.

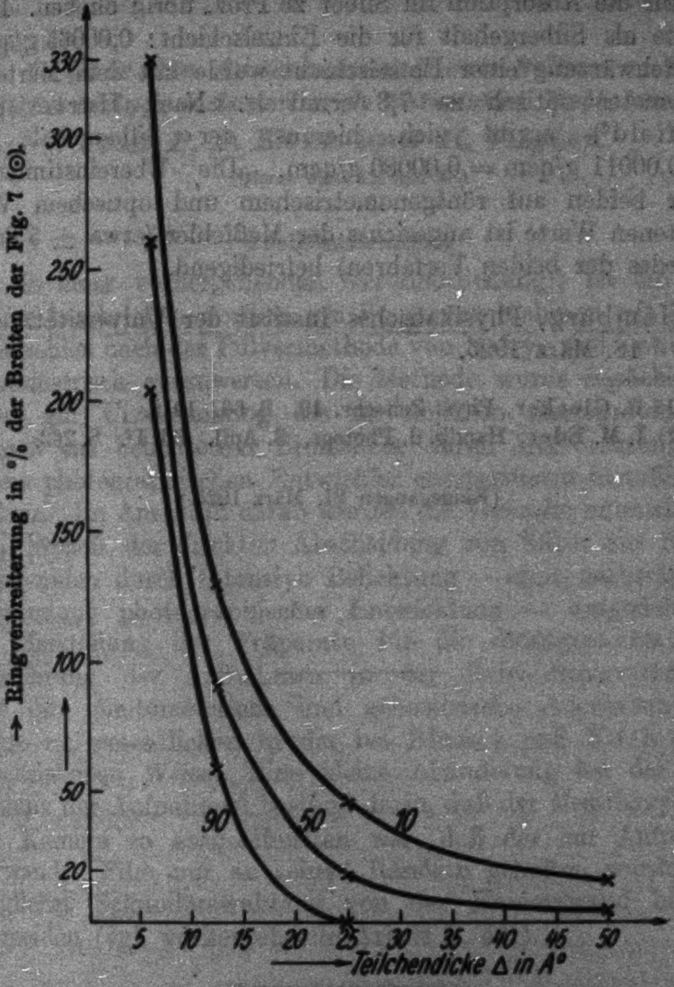
Die mit den Zahlen 90, 50 und 10 bezeichneten Einzelkurven beziehen sich auf die relativ zur mit 100 bezeichneten Maximalintensität der Fig. 7 genommenen relativen Intensitäten 90—10.[1]) Man sieht, daß eine Abnahme der Teilchengröße bei der gegebenen Geometrie des Strahlenganges in der Debye-Scherrerkamera sich zunächst bei den geringeren relativen Intensitäten, d. h. also an den Außenseiten des Ringes bemerkbar machen muß.

Man entnimmt ferner, daß eine Zunahme der Halbweite von 20 Proz. sich ergibt für $\Delta \approx 24$ Å., daß also die im photographisch entwickelten Silber vorliegenden Silberkriställchen nicht kleiner als der angegebene Betrag sind.

---

1) Weitere Einzelkurven sind, um die Figur nicht zu verwirren, nicht eingezeichnet worden.

Schließlich gestattet die Messung der Absorption im „Absorptionsplättchen" (S. 488 Z. 11) den Silbergehalt der entwickelten photographischen Schichten festzustellen. Die Durchführung ergab in einem Falle unter Verwendung von 15 aufeinandergepackten Einzelschichten (S. 488, Z. 5) für $\lambda = 0{,}71$ Å. eine Absorption von 26 Proz. der auffallenden Intensität. Der Anteil der Absorption in der als Bindemittel



Ringverbreiterung für endlichen Röntgenstrahlquerschnitt und variierte Teilchendicke.

Fig. 9.

benutzten Gelatine wurde aus Plättchendicke, chemischer Zusammensetzung (50 Proz. C; 25 Proz. O; 18 Proz. N; 7 Proz. H) und Dichte (1,3) nach Glocker[1]) zu 3 Proz. berechnet, so daß für die Absorption im Silber 23 Proz. übrig blieben. Dies lieferte als Silbergehalt für die Einzelschicht: 0,00065 g/qcm. Die Schwärzung einer Einzelschicht wurde mit dem Martensphotometer optisch zu 7,3 ermittelt. Nach Hurter und Driffield[2]) ergibt sich hieraus der Silbergehalt zu $7{,}3 \cdot 0{,}00011$ g/qcm $= 0{,}00080$ g/qcm. Die Übereinstimmung dieser beiden auf röntgenometrischem und optischem Weg erhaltenen Werte ist angesichts der Meßfehler (etwa ± 5 Proz. für jedes der beiden Verfahren) befriedigend.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität.
18. März 1925.

---

[1]) R. Glocker, Phys. Zeitschr. 19. S. 66. 1918.

[2]) I. M. Eder, Handb. d. Photogr. 3. Aufl. Bd. I². S. 262.

(Eingegangen 21. März 1925.)

3. *Über die Ausscheidung von Silber aus Silberhalogeniden durch intensive Belichtung;*

von P. P. Koch und H. Vogler.

(Hierzu Tafel III und IV.)

Vorbemerkungen.

In einer vorhergehenden Veröffentlichung[1]) ist ein Verfahren beschrieben worden, um Strukturaufnahmen mit Röntgenstrahlen nach der Pulvermethode von Debye und Scherrer photometrisch auszuwerten. Die Methode wurde zunächst benutzt zur Untersuchung des im üblichen photographischen Prozeß aus belichtetem Bromsilber durch Hervorrufung mit einem photographischen Entwickler entstandenen metallischen Silbers. Im Anschluß daran wurden die Versuche nunmehr auf den Prozeß der direkten Abscheidung von Silber aus Silberhalogeniden durch intensive Belichtung — ohne nachträgliche Anwendung photographischer Entwicklung — ausgedehnt.

Herstellung der Präparate für die Röntgenaufnahmen, Ausführung der Aufnahmen in der Debye-Scherrerkamera und ihre photometrische und geometrische Auswertung erfolgte im wesentlichen in der bei Blunck und Koch näher beschriebenen Weise. Eine kleine Abänderung bei der Herstellung der Aufnahmen bestand darin, daß der Messingzylinder der Kamera so ausgeschnitten war, daß der zur Aufnahme verwandte Film nur an seinen Rändern gehalten wurde, um möglichst Sekundärstrahlung von der Kamerawand her zu vermeiden (vgl. vorhergehende Arbeit S. 491).

Versuchsergebnisse.

Unbelichtetes Bromsilber.

Unter unbelichtetem Bromsilber wird im folgenden solches verstanden, das während der Herstellung der Präparate und Anfertigung der Röntgenaufnahmen nur von rotem Licht getroffen worden ist. Dabei bleibt die Möglichkeit bestehen, daß während

---

1) R. Blunck u. P. P. Koch, Ann. d. Phys.

der Aufnahmen mit Röntgenlicht durch dieses selbst Veränderungen im Bromsilber eintreten könnten (vgl. dazu S. 497).

Auch in der vorliegenden Untersuchung wurden Präparate in Plättchenform benutzt. Sollte das Bromsilber technischer Trockenplatten untersucht werden, so wurden diese in destilliertem Wasser gequollen, dann die Schichten mit einem Rasiermesser von der Glasplatte abgetrennt, danach getrocknet und Scheibchen von etwa 4,5 qmm ausgestanzt. 20 davon wurden aufeinander gelegt und zwischen schwarzes Papier gefaßt.

Handelt es sich um die Untersuchung von bindemittelfreiem Bromsilber, so wurde dieses durch Fällung aus Silbernitrat und Bromkalium (je 1/10 n.) hergestellt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. Das so erhaltene Pulver wurde in möglichst homogener Verteilung in Plättchenform zwischen Seidenpapier gepackt. Die Debye-Scherreraufnahmen beider Arten von Präparaten zeigten das erstmalig von Wilsey[1]) ermittelte einfach kubische Raumgitter des Bromsilbers mit der Gitterkonstante $a = 2{,}89 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die Ermittlung der Intensitätsverteilung in den Ringsystemen ergab einen, wenn auch kleinen, so doch deutlichen Unterschied zwischen den beiden Arten von Bromsilber. Bei der Substanz der benutzten technischen Trockenplatten (Hauff-Extra-Rapid) war die Maximalintensität des innersten Bromsilberringes (Indizes 001) ungefähr gleich der des zweiten (Indizes 011), beim bindemittelfreien Bromsilber dagegen war die Maximalintensität des innersten Ringes erheblich stärker als die des folgenden. Zahlenmäßig ergab sich folgendes:

$\frac{\text{Maximalintensität (001)}}{\text{Maximalintensität (011)}} = 0{,}99$ für technisches Bromsilber und 1,16 für bindemittelfreies.

Ein Vergleich der gemessenen Intensitätsverteilung in einem einzelnen Ring (011) mit der aus der Geometrie der Versuchsanordnung berechneten[2]) zeigte, wie auch zu erwarten war, keine merkliche Abweichung.

Sehr auffällig war die Tatsache, daß der Untergrund zwischen den Ringen bei allen Bromsilberaufnahmen stark geschwärzt erschien. Eine derartige Untergrundschwärzung war nicht zu bemerken bei Aufnahmen des Ringsystems von aus Bromsilber durch Belichten und Entwickeln entstandenem Silber bzw. von Silber, das durch starke Belichtung (ohne nachfolgende Entwicklung) direkt aus Bromsilber ausgeschieden war, mit nachfolgendem Ausfixieren des übrig gebliebenen Bromsilbers. Fig. 1 veranschaulicht das Gesagte.

---

[1]) Wilsey, Phil. Mag. 42. S. 262—263. 1921.

[2]) a. a. O. S. 13.

Um die Figur nicht zu unübersichtlich zu machen, sind nur die Ergebnisse für ein Bromsilber- und ein Silberpräparat eingetragen. Ein Vergleich mit anderen Bromsilberpräparaten (stark belichtet in Luft; stark belichtet unter Natriumnitrat) und Silberpräparaten (aus Bromsilber durch Belichten und Entwickeln erhaltenes Silber) ergab bemerkenswert konstante Beträge für die Intensität des Untergrundes, je für Bromsilber und für Silber. Ob die Untergrundschwärzung herrührt von irgendwie bedingten Unregelmäßigkeiten des Raumgitters des Bromsilbers[1]) oder ob sie eine Wirkung der zur Aufnahme benutzten Röntgenstrahlung auf das Bromsilber bzw. umgekehrt ist, wird zurzeit untersucht.

Stark belichtetes Bromsilber.

Es kamen folgende Präparate zur Untersuchung:

1. Bromsilber technischer Trockenplatten.

Die Schicht wurde in der beschriebenen Weise von der Glasplatte abgezogen und hierauf in trockenem Zustand zwischen Glasplatten und unter häufigem Wenden tagelang in der Sommersonne belichtet. Weitere Präparate wurden in der Weise gewonnen, daß eine Trockenplatte in eine 5proz. Lösung von Natriumnitrit ($NaNO_2$) eingelegt und so $1^1/_2$ Stunden mit Sommersonnenlicht bestrahlt wurde. Diese Art der Belichtung interessierte wegen der bekannten beschleunigenden Wirkung des Natriumnitrits auf das Anlaufen photographischer Platten im Licht.[2])

2. Bindemittelfreies Bromsilber.

Es wurde in einer flachen Glasküvette in dünner Schicht ausgebreitet und tagelang in der Sommersonne belichtet.

Zur Untersuchung in der Debye-Scherrerkamera wurden die gewonnenen Präparate, wie beim unbelichteten Bromsilber beschrieben, in Plättchenform gebracht.

---

1) **Hevesy**, Zeitschr. f. phys. Chem. 101. S. 337. 1922.

2) **Eder**, Handb. d. Photogr. 1. 2. Teil (Photochemie). 3. Aufl. S. 42. 1906.

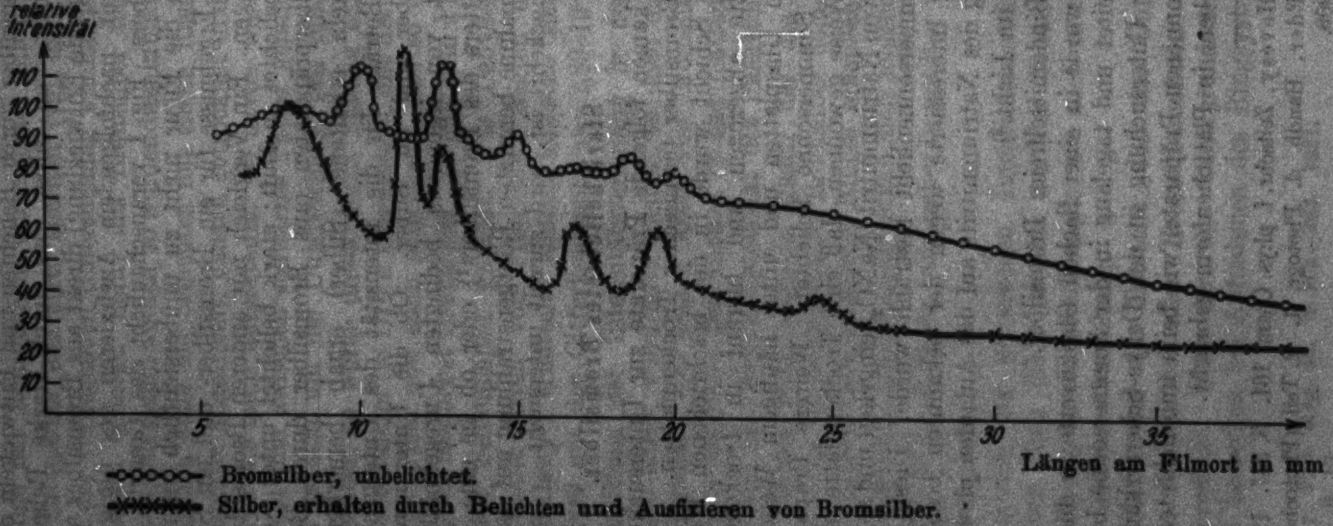


Fig. 1.
Untergrund zwischen den Ringen bei Bromsilber und Silber.

Es zeigte sich auf allen Aufnahmen dem Ringsystem des Bromsilbers überlagert ein weiteres Ringsystem, das sich als ein solches des metallischen Silbers erwies. Die Figuren 2, Taf. III und IV zeigen Kopien der verschiedenen Ringsysteme.

Die photometrische Auswertung der Aufnahmen ergab, daß die vom unbelichteten Bromsilber her bekannten Ringe ihren Durchmesser nicht geändert hatten. Ebenso stimmte die gemessene Intensitätsverteilung im Ring (011) mit der aus der Geometrie der Versuchsanordnung berechneten überein. Auch der S. 496 beschriebene Untergrund des Films wies keine Änderung auf.

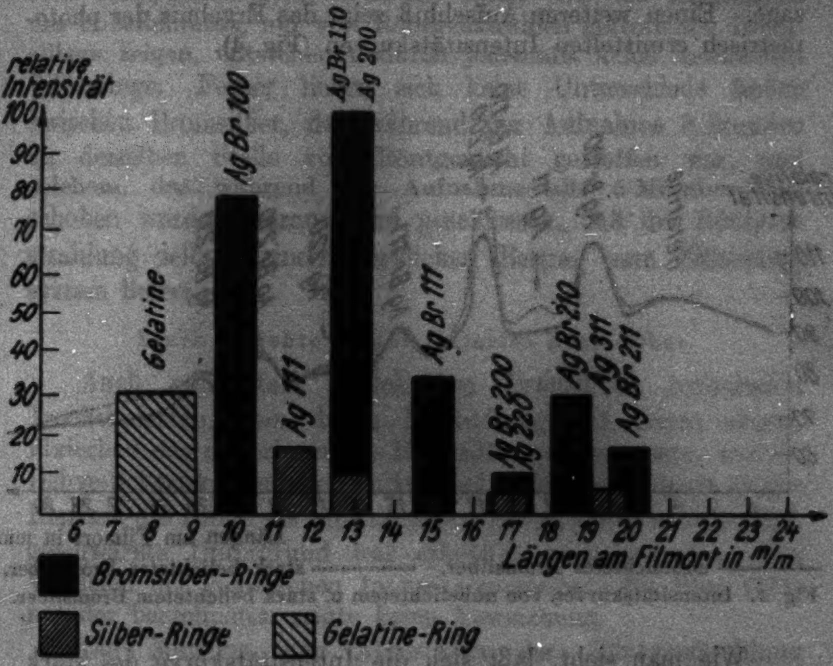


Fig. 3. Schema der Überlagerung von Bromsilber- und Silberringen.[1]

Aus diesem Befund ist zu schließen, daß das Bromsilbergitter, soweit es erhalten geblieben ist, keine merkliche Änderung erfahren hat.

---

[1] Der innerste diffuse Ring tritt nur auf bei Präparaten mit Gelatine als Bindemittel und wird deshalb der Gelatine zugeschrieben (vgl. die Tafeln *a*, *c*, *d*, *f*, *g*). Ein Vergleich seiner Intensitätsverteilung mit der geometrisch errechneten ergibt eine weit über den Meßfehler hinausgehende Verbreiterung.

Es war zu vermuten, daß das überlagerte Ringsystem das des Silbers sei. Zur Prüfung wurden beide Systeme schematisch übereinandergezeichnet (vgl. Fig. 3).

Es müßten sich also zwei Ringpaare überdecken. (AgBr 110 und Ag 200; AgBr 200 und Ag 220) und zwei Silberringe (111 und 311) müßten zwischen Bromsilberringe fallen. Ein Blick auf Taf. III und IV zeigt qualitative Bestätigung dieser Voraussage. Einen weiteren Aufschluß zeigt das Ergebnis der photometrisch ermittelten Intensitätskurven (Fig. 4).

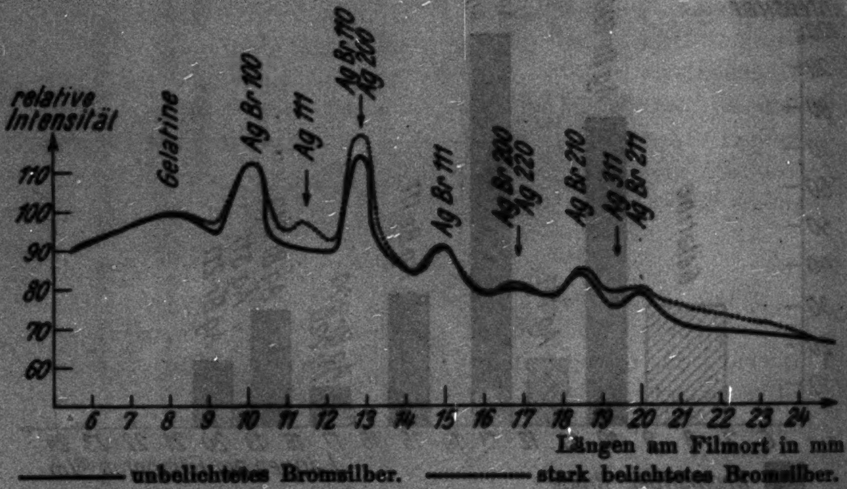


Fig. 4. Intensitätskurven von unbelichtetem u. stark belichtetem Bromsilber.

Wie man sieht, läßt sich die Intensitätskurve des stark belichteten Bromsilbers restlos erklären durch eine Übereinanderlagerung von Bromsilber- und Silberringen.

Damit ist also erwiesen, daß durch starkes Belichten von Bromsilber metallisches Silber ausgeschieden wird, und zwar mit dem charakteristischen Raumgitter des Silbers, also in Kristallform. Letzteres erscheint angesichts der Tatsache, daß die Ausscheidung im festen Körper erfolgt, bemerkenswert.

Ein Vergleich der Intensitätsverteilung in einem Einzelring des ausgeschiedenen Silbers (111) mit der aus der Geometrie der Versuchsanordnung berechneten zeigt Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit, die auf etwa ±10 Proz. der Halbweite geschätzt werden darf. Der Hauptanteil der gebildeten Silberkriställchen geht also in seinen mittleren

Dimensionen über 24 Å hinaus.[1]) Die Ausscheidung des Silbers im Licht geht also wohl im wesentlichen so vor sich, daß das Silber sich an verhältnismäßig wenige, gleich im Anfang der Belichtung gebildete Keime ankristallisiert.

Es bleibt die Frage zu erledigen, inwiefern die zur Aufnahme der Ringsysteme benutzte Röntgenstrahlendosis ihrerseits Silberabscheidung bewirken kann. Wie die Aufnahmen des unbelichteten, nur von Röntgenstrahlen getroffenen Bromsilbers zeigen, entstehen dadurch jedenfalls keine merklichen Silberringe. Ferner ließen sich keine Unterschiede finden zwischen Bromsilber, das während der Aufnahme 8 Stunden an derselben Stelle vom Röntgenlicht getroffen war, und solchem, das während der Aufnahme alle 5 Minuten verschoben wurde. Daraus wird geschlossen, daß die Röntgenstrahlung selbst keinen merklichen Beitrag zum Silberringsystem liefert.

Stark belichtetes und fixiertes Bromsilber.

Auch von stark belichtetem Bromsilber technischer Trockenplatten, dem durch Behandlung mit einem sauren Fixierbad das unverbrauchte Bromsilber entzogen war, wurden Debye-Scherreraufnahmen angefertigt. Diese zeigten mit großer Klarheit die Ringe des Silbergitters. Der S. 496 erwähnte stark geschwärzte Untergrund war erheblich zurückgetreten. Ein Vergleich der gemessenen Intensitätsverteilung im Ring (111) mit der berechneten zeigte keine Abweichung.

Die Messung der Absorption der Röntgenstrahlung ($\lambda = 0{,}71$ Å) in dem zur Aufnahme der Ringe verwandtem Präparat ergab 18,9 Proz. der einfallenden Strahlung als vom Präparat absorbiert, bei einer Präparatdicke von 0,51 mm (20 aufeinandergelegte Einzelplättchen vgl. S. 496). Dies lieferte unter Berücksichtigung der Absorption in der Gelatine des Präparates (gemessen zu 6,6 Proz.) für die in einem Einzelplättchen durch Licht abgeschiedene Silbermenge $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ g/qcm. Da nach Messungen, die Hr. Walter freundlicherweise vornahm, der Silbergehalt der benutzten Trockenplatten $7{,}7 \cdot 10^{-4}$ g/qcm betrug, ergibt sich somit, daß von der gesamten in der Platte enthaltenen Silbermenge 31 Proz. durch die starke Belichtung ausgeschieden waren. Dies steht in guter

---

[1] 1) Vgl. die vorhergehende Veröffentlichung S. 492.

Übereinstimmung mit Versuchen von Koch und Kreiss[1]), die festgestellt haben, daß durch intensives Belichten von frei in der Luft schwebendem Bromsilber, wobei also die Bedingungen für das Entweichen des freiwerdenden Broms besonders günstig sind, bis zu 65 Proz. des Gesamtbroms im Bromsilberkorn von diesem abgegeben werden kann.

Chlorsilber und Jodsilber.

Vorläufige Untersuchungen an Chlorsilber, die ganz analog zu denen am Bromsilber durchgeführt wurden, führten im wesentlichen zu den gleichen Resultaten. Auch hier erfolgte durch intensives Belichten Ausscheidung von Silber in Kristallform. Die Wirkung der Röntgenstrahlung bei der Aufnahme der Ringe lieferte jedoch deutlich einen merklichen Beitrag zur Silberausscheidung.

Im Gegensatz zum Bromsilber und Chlorsilber liefert Jodsilber auch bei mehrfach längerer Belichtung (4 Monate, Mitte Juli bis Mitte November 1924 nach Süden exponiert) keine Anzeichen von Silberringen, obwohl diese auch bei Jodsilber der photometrischen Beobachtung nicht hätten entgehen können. Daraus ist zu schließen, daß sich beim Jodsilber durch Belichten Silber in Kristallform jedenfalls nicht ausscheidet. Auch dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Koch und Kreiss[2]), die bei intensiver Belichtung von Jodsilber im Schwebekondensator eine eindeutige Massenabnahme, also eine Jodabgabe, nicht feststellen konnten.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) Zeitschr. f. Physik 32. S. 394. 1925.

[2]) a. a. O. S. 395.

(Eingegangen 21. März 1925.)

4. Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Elektronenemission und die elektrische Leitfähigkeit des Platins;

von Kurt Herrmann.

(Auszug aus der Dissertation vom Januar 1924.)

Inhalt: § 1. Versuchsanordnung. — § 2. Meßgenauigkeit und Fehlerquellen. — § 3. Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen. — § 4. Einfluß des Hg-Dampfes auf die Messung des photoelektrischen Stromes einer entgasten, mit O_2 und H_2 beladenen Pt-Folie. — § 5. Zusammenfassung und Literaturangabe von Nr. 1—44.

Der Einfluß der im Metall absorbierten Gase auf die lichtelektrische Elektronenemission ist schon mehrfach untersucht worden. In letzter Zeit ist die Mitwirkung des Gasgehaltes eines Metalls — des „Gasmetalls“ — (1) hierbei mit Sicherheit festgestellt worden. Nur noch wenige Forscher (2, 3, 4, 5) vertreten die Anschauung, daß es sich um einen reinen Metalleffekt, unabhängig vom okkludierten Gase, handelt, womit nicht gesagt sein soll, daß ein vollkommen entgastes Metall keine lichtelektrische Elektronenemission geben könne. Nur dürfte die hierfür in Betracht kommende erregende Wellenlänge sehr weit nach dem Ultraviolett zu gelegen sein, so daß wenigstens bei Platin das eine Quarzplatte durchdringende Ultraviolett für die einwandfreie Klärung dieser Frage nicht genügen dürfte.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit war es, die Änderung des lichtelektrischen Effektes, sowie des elektrischen Leitvermögens von Platin in Abhängigkeit vom Gasgehalt, und zwar besonders den Einfluß des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu untersuchen.

Es hat sich die Anschauung gebildet, daß ein gasbeladenes Metall über mehr freie Elektronen verfügt, als ein weniger gashaltiges, und daß infolgedessen die lichtelektrische Empfindlichkeit mit zunehmender Entgasung abnimmt. In Übereinstimmung hiermit ist die Vorstellung von J. Franck (6), daß die Elektronenemission (thermisch und lichtelektrisch) bedingt wird durch freie dissoziierte Elektronen, die sich als Atomelektronen im interatomaren Raume befinden. Wenn das Metall mit dem in ihm okkludierten Gase keine chemische Verbindung oder Legierung, wie z. B. Palladium und Wasserstoff (7, 8) eingeht, muß sich damit aber auch der elektrische Leitungswiderstand, als dessen Träger ebenfalls die freien Elektronen anzusehen sind, mit deren Verminderung ändern, und zwar zunehmen. Die im folgenden wiedergegebenen Versuche bestätigen diese Annahme.

§ 1. Versuchsanordnung.

Die Untersuchungen wurden mit einer Glaszelle (Fig. 1) ausgeführt, die aus zwei Teilen bestand, die mittels eines Schliffes zusammengefügt werden konnten. Beide Teile waren innen versilbert, und dieser Belag ließ sich durch einen eingeschmolzenen Platindraht erden. Der Durchmesser der Kugel betrug 25 cm. An ihr befand sich der Tubus 1 von 40 mm Durchmesser, auf den das Quarzfenster mit Siegellack aufgekittet war. Das zur Pumpe führende Ansatzrohr 2 lag

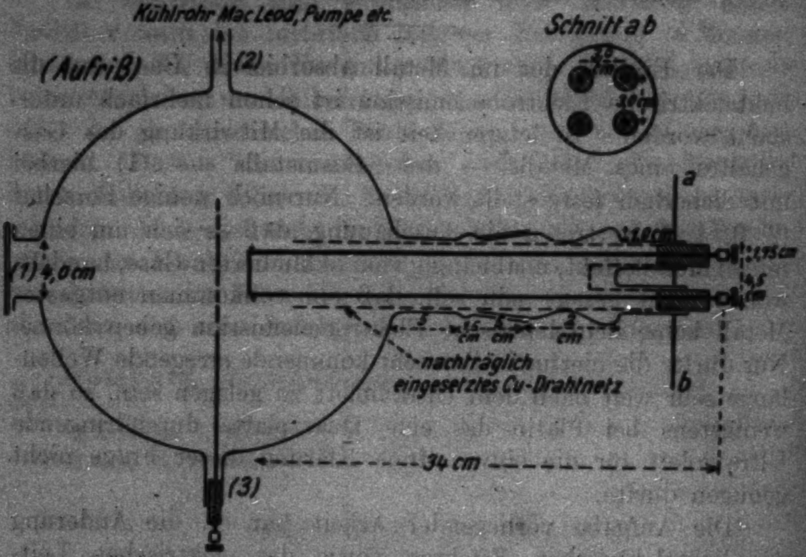

Kühlrohr Mac Leod, Pumpe etc.
(Aufriß)
(2)
Schnitt a b
2,5 cm
3,0 cm
a
1,0 cm
1,75 cm
(1) 4,0 cm
4,5 cm
5
1,5 cm
cm
2 cm
nachträglich eingesetztes Cu-Drahtnetz
b
34 cm
(3)

Fig. 1.

diametral gegenüber der Durchführung 3 für das Netz, die bernsteinisoliert ebenfalls mit weißem Siegellack eingekittet war. Das Drahtnetz befand sich 18 mm vor zwei Pt-Folien, von denen die eine der Untersuchung, die andere zur Kontrolle diente. Um störende Effekte durch Licht, welches auf das Netz fiel, zu verhüten, waren im Netz den Mitten der Folien gegenüber zwei kleine Fenster ausgeschnitten, durch die das Licht hinzutreten konnte. Der andere Teil der Zelle trug die vier Zuleitungen zu den Folien, bestehend aus 3 mm starken Cu-Stäben von 34 cm Länge, die ebenfalls mittels Bernstein und weißem Siegellack isoliert eingekittet waren. An diesen befanden sich die beiden vertikal gespannten Platinfolien (27 mm lang, 2 mm breit und 0,01 mm dick) in einem seitlichen Abstande von 23 mm.

Zur Messung des photoelektrischen Stromes diente ein Hallwachssches Quadrantenelektrometer in Quadrantschaltung. Die Empfindlichkeit betrug 275 Skalenteile pro Volt, bei einer Nadelspannung von — 120 Volt und 2,50 m Skalenabstand. Die Zuleitungen zum Elektrometer waren mit Bernstein isoliert, elektrostatisch geschützt und so angeordnet, daß sowohl die Folien als auch das Netz an das Elektrometer gelegt werden konnten. Die Messungen wurden, soweit nichts anderes erwähnt ist, stets so ausgeführt, daß das Netz eine positive Spannung von + 240 Volt (der negative Pol der Batterie an Erde) erhielt und die zu untersuchende Folie an ein Quadrantenpaar des Elektrometers gelegt wurde, auf diese Weise kamen alle lichtelektrisch ausgelösten Elektronen, die die Folie verlassen, zur Messung. Durch einen vom Beobachtungsplatz aus zu bedienenden Schalter konnte nach Belieben die eine oder andere Folie eingeschaltet werden. Gleichzeitig war es auch möglich, die Zuleitung für den Heizstrom oder für die Messung des Widerstandes anzuschließen. Fig. 2 zeigt schematisch die Schaltung, sowie die gesamte Anordnung. Es sind alle vier Folienzuleitungen nebeneinander gezeichnet, um die Übersicht zu erleichtern. Die Art ihrer Einführung in die Zelle geht aus Fig. 1 hervor.

Unmittelbar vor die Zelle war ein U-Rohr gelegt, das in flüssige Luft oder feste Kohlensäure tauchte, um Quecksilber- und Fettdämpfe auszufrieren. Den weiteren Verlauf der Vakuumanlage zeigt Fig. 2. Quecksilberverschlüsse (*B*, *C*) waren im Hauptvakuum den Hähnen 1 und 2 vorgelegt, um einen möglichst guten, von Fettdämpfen freien Abschluß desselben zu erhalten. Zur Absorption der Feuchtigkeit diente ein eingeschaltetes Trockenrohr mit P_2O_5. Während 10 Tagen stieg z. B. bei Abschluß der Diffusionspumpe der Druck in der Zelle nicht über 3×10^{-5} mm Hg, ein Zeichen dafür, daß die Kittungen sehr gut dicht hielten. Als Vorpumpe diente eine Geryksche Doppelstiefelpumpe, die ein Vakuum bis 1×10^{-3} mm Hg lieferte. Da es sehr umständlich war, die Stiefelpumpe Tag und Nacht während einer Versuchsreihe, die sich oft über $1^1/_2$—2 Wochen erstreckte, gehen zu lassen, wurde ein 60 Liter fassendes Vorvakuum eingesetzt. Mittels

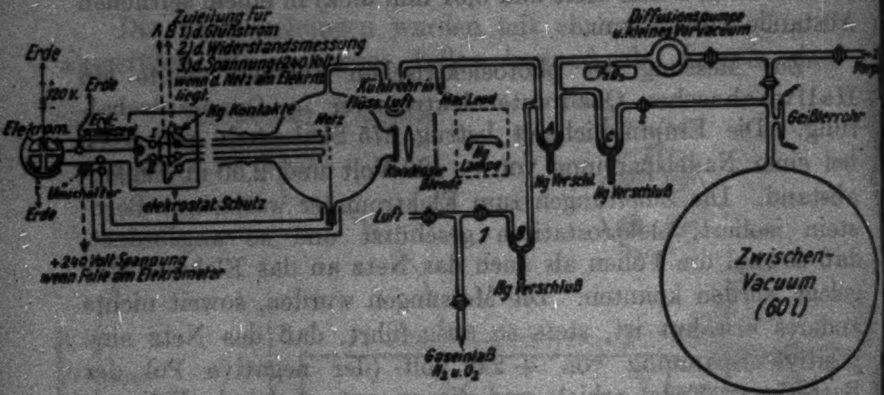
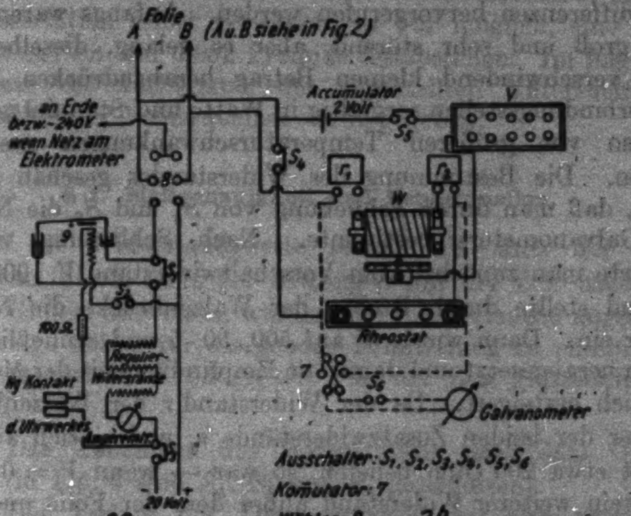

Zuleitung für
A B 1) d. Glühstrom
2) d. Widerstandsmessung
3) d. Spannung (240 Volt) wenn d. Netz am Elekrm. liegt.
Erde
120 V.
Erde
Erd-
Elektrom.
Hg Kontakte
Netz
Kühlrohr in flüss. Luft
Mac Leod
Hg Lampe
Kondensor
Blende
Umschalter
Erde
elektrostat. Schutz
+240 Volt Spannung wenn Folie am Elektrometer
Luft
1
Hg Verschluß
Gaseinlaß
N_2 u. O_2
Diffusionspumpe u. kleines Vorvacuum
P_2O_5
A
Hg Verschl.
Hg Verschluß
2
Geißlerrohr
Zwischen-
Vacuum
(60 l)

Fig. 2.

des Quecksilberverschlusses (*A*) war es möglich, die Zelle und den Mc Leod von der Diffusionspumpe abzuschließen. Wenn dies geschehen, so konnte das vorher bereits mit der Stiefelpumpe ausgepumpte 60-Liter-Vorvakuum mittels der Diffusionspumpe auf einen Druck $< 10^{-6}$ mm Hg ausgepumpt werden, da der große Glasballon direkt an die Anordnung angeblasen war. Auf diese Weise genügte ein einmaliges Evakuieren des Vorvakuums, um den Entgasungsprozeß der Folie durchzuführen, ohne daß während dessen die Stiefelpumpe in Betrieb gesetzt werden mußte.

Um das Gas aus der Folie herauszutreiben, wurde für die Glühung anfänglich der städtische Wechselstrom verwandt, der von 110 auf 20 Volt Spannung transformiert wurde. Infolge der häufigen Schwankungen im Stromnetz brannten die Folien sehr oft durch, namentlich wenn sie schon sehr weit entgast waren. Aus dem Grunde wurde später Gleichstrom (ebenfalls 20 Volt) genommen. Das Schaltungsschema für den Glühstromkreis zeigt Fig. 3A. Für längeren Stromschluß findet der Ausschalter 1 Verwendung. An seine Stelle trat jedoch bei der Entgasung der Folie, wobei dieselbe aller 60 Sekunden 10 Sekunden lang geglüht wurde („intermittiertes Glühen") ein automatischer Ausschalter. Eine Kontaktuhr schloß einen mit dem Hauptkreis im Nebenschluß liegenden Stromkreis periodisch und setzte auf diese Weise das Relais 9 in Tätigkeit. Die Regulierwiderstände (*R*) erlaubten, die Glühstromstärke zu variieren, die an einem Amperemeter abgelesen werden konnte.


Folie
A
B
(A u. B siehe in Fig. 2)
an Erde
bzw. -240 V
wenn Netz am
Elektrometer
8
Accumulator
2 Volt
S5
V
S4
r1
r2
W
9
S1
S2
100 Ω
Regulier-
Widerstände
Hg Kontakt
d. Uhrwerkes
Amperemeter
S3
20 Volt
Rheostat
7
S6
Galvanometer
Ausschalter: S1, S2, S3, S4, S5, S6
Kommutator: 7
Wähler: 8

3a
Glühstromkreis

3b
Stromkreis für Widerstandsmessung

Fig. 3a u. b.

Sollte der Widerstand der Folie gemessen werden, so wurde der Bügel des Wählers 8 fortgenommen, so daß jede Verbindung mit dem Glühkreis aufgehoben war. Die Messung geschah mit einer Kohlrauschschen Walzenbrücke unter Benutzung eines hochempfindlichen Differentialgalvanometers (dessen innerer Gesamtwiderstand 28,0 Ohm betrug). Einer Drehung der Walzenbrücke um einen Skalenteil aus der Stellung, für die durch das Galvanometer kein Strom fließt, also aus der Ruhestellung heraus, entsprachen bei einem Skalenabstand von 3 m bei ausgeschaltetem Vorschaltwiderstand (V) 100 Skalenteile Galvanometeranschlag. Die Schaltung gibt Fig. 3b schematisch wieder. W ist die Walzenbrücke. r_1 und r_2 sind zwei Zusatzwiderstände für dieselbe. Wenn die Schalter S_4 und S_6 geschlossen sind, S_5 aber geöffnet, so zeigt das Galvanometer die Thermoströme an, welche durch die sich an den verschiedenen Kontaktstellen der Leitung ausbildenden Spannungsdifferenzen hervorgerufen werden. Anfangs waren diese noch groß und sehr störend, aber es gelang, dieselben auf einen verschwindend kleinen Betrag herabzudrücken, indem die Verbindungsstellen sorgfältig in Watte und Stanniol gepackt und so vor größeren Temperaturschwankungen geschützt wurden. Die Bestimmung des Widerstandes geschah in der Weise, daß man durch Schließung von S_4 und S_6 die Nullage des Galvanometers bestimmte. Nach Schließung von S_5 schaltete man zunächst vom Vorschaltwiderstand V 1000 Ohm ein und stellte durch Drehen der Walzenbrücke die Nullage wieder ein. Dann wurde V auf 500, 50, 5 und schließlich auf 0 Ohm herabgesetzt und damit die Empfindlichkeit der Methode erheblich gesteigert. Da der Widerstand r der Walzenbrücke und der der beiden Zusatzwiderstände r_1 und r_2 sich auf insgesamt etwa 200 Ohm beliefen, so war — wenn $V = 0$ (d. h. also, kein weiterer Widerstand außer dem der Folie und dem der Zuleitungen im Stromkreis vorhanden war) — die zur Messung verwandte Gesamtstromstärke 53,3 Milliamp. Nach dem **Kirchhoff**schen Gesetz fließt dann auf der Folienseite der Brücke ein Strom von 39,9 Milliamp. und auf der Rheostatenseite ein solcher von 13,3 Milliamp., da das Verhältnis des Folienwiderstandes (einschließlich der Zuleitung) zum Rheostatenwiderstand sich wie 1 : 3 verhielt. Die genannte Nullmethode mit der Walzenbrücke hatte sich auf Grund zeitraubender und mühevoller Versuche als die geeignetste für die Widerstandsmessung herausgestellt. Die Genauigkeit der Einstellung wurde durch die Vorschaltung der beiden Zusatzwiderstände r_1 und r_2 verzehnfacht. Nach einiger Übung war es leicht möglich, innerhalb 6—10 Sekunden eine Widerstandsmessung auszuführen. Die Erwärmung der Platinfolie während dieser Zeit durch den Meßstrom ist so gering, daß sie für die vorliegenden relativen Messungen nicht als Fehlerquelle in Betracht kommt. Für 60 Sekunden Stromschluß ergab sich eine Änderung kleiner als 0,03 Proz. des Folienwiderstandes, für 10 Sekunden etwa 0,005 Proz. Der Widerstand einer neu eingesetzten Folie betrug etwa 0,17 Ohm, er unterliegt kleineren Schwankungen, da es nicht möglich ist, jede Folie mit der gleichen Länge in der nämlichen Weise einzusetzen.

Hinsichtlich der Messung und der Berechnung des Widerstandes auf Grund der verfeinerten Brückenmethode sei auf die Dissertation selbst verwiesen; es war möglich, eine Änderung derselben auf 0,002 Promille festzustellen. Im folgenden seien nur die wichtigsten der angestellten Untersuchungen hinsichtlich der Fehlerquellen wiedergegeben.

§ 2. Meßgenauigkeit und Fehlerquellen.

Da die Widerstandswerte sowohl als auch der lichtelektrische Strom stets ein Abklingen mit der Zeit nach dem letzten Glühen aufweisen, wurden hierüber Versuche angestellt, um etwaige Fehler für die genaue Ermittelung zu eliminieren. In Fig. 4 sind in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt:

a) Das Abnehmen des Widerstandes nach dem Glühen (in Fig. 4 sind S_4, S_5 und S_6 geschlossen).

b) Der Verlauf des Thermostromes, der sich beim Abkühlen der Folie nach dem Glühen ergibt (in Fig. 4b sind S_4 und S_6 geschlossen, S_5 geöffnet).

c) Der Verlauf des Thermostromes des *äußeren* Meßkreises. (Ohne Folie, in Fig. 4b sind S_6 geschlossen, S_4 und S_5 geöffnet.)

d) Die Abnahme des lichtelektrischen Effektes.

Aus der Figur erkennt man, daß der Widerstand anfangs rasch abnimmt und nach 50 Minuten nur noch ganz allmählich, fast konstant bleibt. Daß sich die Folie sehr rasch abkühlt bzw. die Temperatur ausgleicht infolge der Wärmeableitung der Kupferstäbe, zeigt die Kurve *b*). Nach 25 Minuten schwanken die einzelnen Werte nur noch sehr wenig. Die Ordinaten zu *b* als auch zu *c* sind Skalenteile der Millimeterskala, an der die Ausschläge des Galvanometers mit dem Fernrohr abgelesen werden.

Bei einer Meßgenauigkeit der Widerstandsänderung von 0,002 Promille (entsprechend 1 Skt. an der Galvanometerskala in Fig. 4 rechte Skala) entspräche der Differenz von + 55 und — 70 Skalenteilen eine durch den Thermostrom vorgetäuschte Widerstandsänderung, von 0,23 Promille für den eine Minute nach dem Glühen gemessenen Wert. Da der Widerstand aber in 25 Minuten (nach dieser Zeit ist der Thermostrom konstant) um 3,8 Proz. abnimmt, so ist ersichtlich, daß der Fehler infolge des Thermostromes keinen merklichen Einfluß ausübt auf die Bestimmung des Widerstandes und derselbe ganz zu vernachlässigen ist, wenn für die endgültige Messung stets so lange gewartet wird, bis sich konstante Werte ergeben.

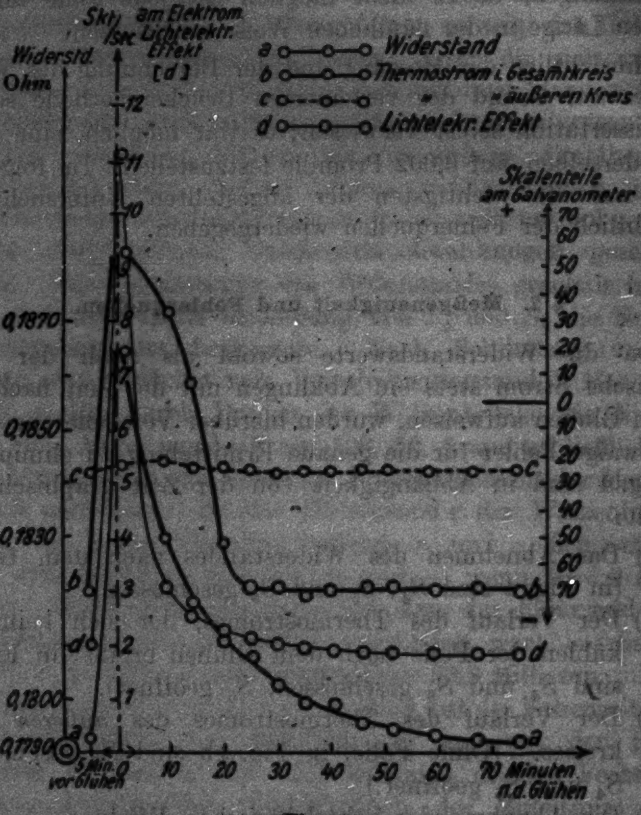


Fig. 4.

Je weiter eine Folie entgast ist, um so flacher wird auch die Abkühlungskurve (*d*). Die Erklärung ergibt sich aus der Tatsache, daß, je geringer der Gasgehalt einer Glühfolie ist, um so geringer auch die Zahl der abgegebenen Ionen, die sich als Wolke der Folie vorlagern. Hüttemann (9) stellt in einer experimentell sehr geschickten Weise fest, daß neben positiven Metallionen auch positive Ionen sowohl von Wasserstoffatomen, als auch von Wasserstoffmolekülen abgegeben werden und R. Suhrmann (10) zeigte, daß auch schwere negative Gasionen ausgeschleudert werden. Sobald nun die Folie für die lichtelektrische Messung isoliert und belichtet wird, werden die positiven Ionen, die infolge der positiven Spannung am Netz zu ihr hinwandern, den lichtelektrischen Effekt scheinbar erhöhen. Mit der Zeit jedoch verschwindet die Ionenwolke und der lichtelektrische Effekt tritt als solcher allein auf und zeigt konstante Werte. Man kann die Zerstörung der vorgelagerten Ionen wohl auch noch beschleunigen, indem man die Folie nach dem Glühen dauernd belichtet. Die Kurve nähert sich dann rascher dem konstanten Werte. Weitere Beobachtungen in dieser Hinsicht wurden angestellt. So ergab sich z. B. an Folien, die tagelang durch mehrere tausend intermittierte Glühungen entgast worden waren, eine umgekehrte Erscheinung (vgl. Lit. 12), zunächst zeigte das Elektrometer eine negative Aufladung, die durch dauerndes Belichten der Folie allmählich verschwand und zu der positiven, die dem lichtelektrischen Effekt entsprach, überging. Ferner ist es für den endgültig sich ergebenden lichtelektrischen Effekt nicht gleichgültig, ob während des Dauerbelichtens nach dem Glühen a) die Folie isoliert war und + 240 Volt am Netz lagen, oder b) — 240 Volt an der Folie und das Netz an Erde liegen. Bei der *gleichen* Meßmethode (Folie stets am Elektrometer und am Netz die positive Spannung von + 240 Volt) ergab sich für den Fall a ein größerer lichtelektrischer Strom als im Falle b. Da unter den gleichen Verhältnissen gemessen wurde, ist der Unterschied sicherlich nicht ausschließlich auf die Verschiedenheiten des Feldes in geometrischer Hinsicht zurückzuführen. Über die weiteren Ergebnisse derartiger Untersuchungen, die noch fortgeführt werden, soll später berichtet werden.

Man erkennt, daß bei den konstanten Werten durch die auftretenden Thermoströme keinerlei Störung hervorgerufen wird, die bei der angewandten Methode einen fehlerhaften

Einfluß ausübt, denn durch die in den Kurven *b* und *c* angegebenen Werte kann nämlich nur eine scheinbare Widerstandsänderung von 0,018 Proz. vorgetäuscht werden, wenn man als Nullpunkt die in der Fußnote[1]) definierte Ruhelage des Galvanometers wählt.

Die lichtelektrische Messung (stets nur im hohen Vakuum) (Druck $< 10^{-6}$ mm Hg) wurde in der Weise ausgeführt, daß man nach Öffnen des Erdschlüssels so lange wartete, bis das Elektrometer eine konstante Aufladegeschwindigkeit zeigte, und nun wurde die zum Durchlaufen von einer bestimmten Anzahl Skalenteilen erforderliche Zeit bestimmt. Nach Einsetzen der Folie wurde die ganze Anordnung mehrmals mit gut getrockneter Luft durchspült und die Zellwandung einige Stunden lang durch heiße Asbestplatten auf etwa 150—200° erwärmt unter stetem Arbeiten der Diffusionspumpe. Eine höhere Temperatur [um alle Gasreste fortzubringen, wäre eine solche von 500—600° nötig (15)] konnte wegen der Siegellackkittungen nicht gewählt werden. Infolge des großen Durchmessers der Zelle dürfte die erreichte genügen. Da der Silberbelag der Zelle infolge der Quecksilberdämpfe mit der Zeit stark angegriffen wurde, mußte später zur Erhaltung des elektrostatischen Schutzes um die vier Zuleitungen der beiden Folien in der Zelle ein im Durchmesser 4,5 cm messender Zylinder aus weitmaschigem Kupferdrahtnetz angebracht werden. Er war geerdet und reichte auf eine Entfernung von etwa 8 cm an die Folie heran (Fig. 1).

Der lichtelektrische Effekt der Kontrollfolie blieb während der Versuche mit der anderen Folie konstant, nachdem erstere, am Anfang von der adhärierenden Gasschicht befreit, einen bestimmten lichtelektrischen Effekt zeigte. Von Zeit zu Zeit — namentlich nach sehr langen Entgasungsperioden der Untersuchungsfolie — war es jedoch nötig, die Kontrollfolie durch einmaliges, sehr kurzes Glühen von der vorgelagerten Gasschicht zu befreien, um den alten Ausschlag am Elektrometer wieder zu erhalten. Das zur Bestrahlung verwandte ultraviolette Licht lieferte eine Quarz-Quecksilberlampe der Quarzlampengesellschaft Hanau (mit 110 Volt Gleichstrom betrieben, Spannungsdifferenz an den Elektroden 50 Volt, Stromstärke 2,40 Amp.). Die durch zwei schmale Spaltblenden ausgeblendeten Lichtbündel durchliefen eine Quarzlinse (vgl. Fig. 2), das Quarzfenster der Zelle und trafen auf die Mitten der beiden Folien. Wie die Untersuchungen von M. Sende und H. Simon (13) bereits gezeigt haben, ist es nötig, die Folienmitte zu belichten, wenn man scharf unterschiedene Verhältnisse erhalten will, da bei Belichtung einer größeren Fläche infolge der Gasdiffusion im Platin von den Enden her die Wirkung des Gaseinflusses nicht so deutlich zu erkennen ist. Eine eingehende Prüfung ergab, daß durch reflektiertes Licht von den Zellwänden, dem Netz und den Zuleitungen her keinerlei störender Einfluß auf die lichtelektrische Messung ausgeübt wird.

---

[1]) Die Folie war bereits vorher 500 mal intermittiert geglüht worden und hatte danach 24 Stunden im Vakuum gestanden. Die Glühstromstärke betrug 3,70 Amp. (helle Weißglut). Für die vorstehenden Untersuchungen wurde die Folie 3 Min. ohne Unterbrechung geglüht. Unter der Nullstellung des Galvanometers wurde bei dieser Untersuchung diejenige verstanden, bei welcher sich das Instrument stromlos (in Fig. 4b Schalter S_4 offen) einstellte. Hingewiesen sei auf den regelmäßigen Verlauf der Kurve *d*, auf der alle Beobachtungswerte zu liegen kommen; ein Beweis dafür, daß es für lichtelektrische Messungen vorteilhafter ist, die Folie an das Elektrometer zu legen, als das Netz.

§ 3. Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen.

Insgesamt wurden 20 Platinfolien untersucht. Die Tabelle und Figg. 5a, b zeigen den Verlauf des lichtelektrischen Effektes und des elektrischen Leitungswiderstandes in Abhängigkeit vom Gasgehalt einer Platinfolie. Herausgegriffen wurde gerade diese Folie, weil sie sowohl in Wasserstoff, als auch in Sauerstoff untersucht worden ist. Für die Entgasung ist es besonders wichtig, die Glühtemperatur möglichst nahe der Schmelztemperatur des untersuchten Metalles bei kurzer Glühzeit zu wählen. Man ersieht deutlich (vgl. Tabelle), wie mit zunehmender Glühtemperatur auch der lichtelektrische Effekt abnimmt. Nach 1500 Glühungen betrug derselbe nur noch 3,1 Skalenteil pro Sekunde. Die Folie blieb dann $8^1/_2$ Tage im Vakuum ($< 10^{-6}$ mm Hg) stehen, die Diffusionspumpe war während dieser Zeit in Betrieb. Der lichtelektrische Effekt sank auf 1,2 Skt/sec. Nunmehr wurde die Folie nochmals durch 1500 Glühungen entgast. Man erkennt, daß während des Stehens im Vakuum sowohl der innere Gasgehalt der Folie durch Diffusion zugenommen hat, als auch sieht man,

Tabelle zu Fig. 5a und 5b.

Glühstrom	Anzahl der Glühungen nach insges.	Lichtelektr. Effekt in Skt/sec.	Widerst. in Ohm	Bemerkungen
3,45 Amp.	0	0	0,1771	insges. 120 Gln.
3,45 „	1	18	0,1771	
3,45 „	2	21	0,1771	
3,45 „	3	22	0,1771	
3,45 „	4	23	0,1771	
3,45 „	5[1]	23,5	0,1771	
3,45 „	8	19,0	0,1771	
3,45 „	10	14,0	0,1771	
3,45 „	20	8,8	0,1771	
3,45 „	50	7,8	0,1771	
3,45 „	120	7,7	0,1771	
3,61 Amp.	200	7,0	0,1772	insges. 480 Gln.
3,61 „	350	6,0	0,1773	
3,61 „	600	5,9	0,1781	
3,66 Amp.	900	3,2	0,1800	insges. 900 Gln. 1700° helle Weißglut
3,66 „	1500	3,1	0,1861	
—	—	2,5	0,1855	12h im Vakuum
—	—	1,2	0,1823	72h im Vakuum
3,66 Amp.	1	3,1	0,1823	insges. 1500 Gln. Helle Weißglut 1700°
3,66 „	2	5,0	0,1823	
3,66 „	4	7,0	0,1823	
3,66 „	100	6,0	0,1824	
3,66 „	300	4,0	0,1826	
3,66 „	600	3,3	0,1833	
3,66 „	1000	3,1	0,1844	
3,66 „	1500	3,1	0,1861	
—	200	2,8	0,1850	200 Gln. in 15 mm Hg Druck O_2 (1700° C)
3,66 Amp.	1	2,0	0,1851	zweimal kurz geglüht i. Vakuum
3,66 „	2	1,3	0,1861	
—	200	1,5	0,1852	insges. 500 Gln. in 30 mm Hg Druck O_2 bei 1700° C
—	500	1,4	0,1914	
3,06 Amp.	200	1,2	0,1916	insges. 1000 Gln. im Vak., um O_2 wieder auszutreib.
3,66 „	1000	1,1	0,1920	
—	100	10,4	0,1910	insges. 800 Gln. in 30 mm Hg Druck H_2 bei 1700° C
—	300	16,7	0,1864	
—	500	19,5	0,1805	
—	800	20,4	0,1790	
—	600	22,0	0,1780	

---

[1] Die Glühdauer für die ersten 5 Glühungen betrug nur Bruchteil einer Sekunde, für die folgenden jedesmal 10 Sek.

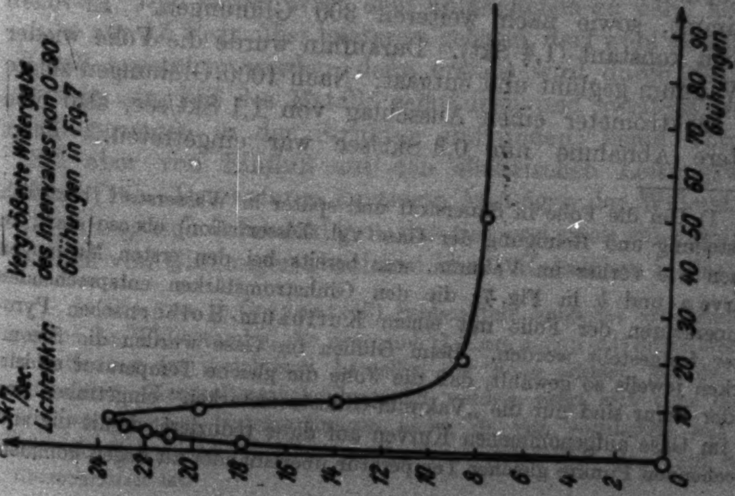

Skt/Sec. Lichtelektr.
Vergrößerte Wiedergabe des Intervalles von 0-90 Glühungen in Fig. 7
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Glühungen

Fig. 5a.

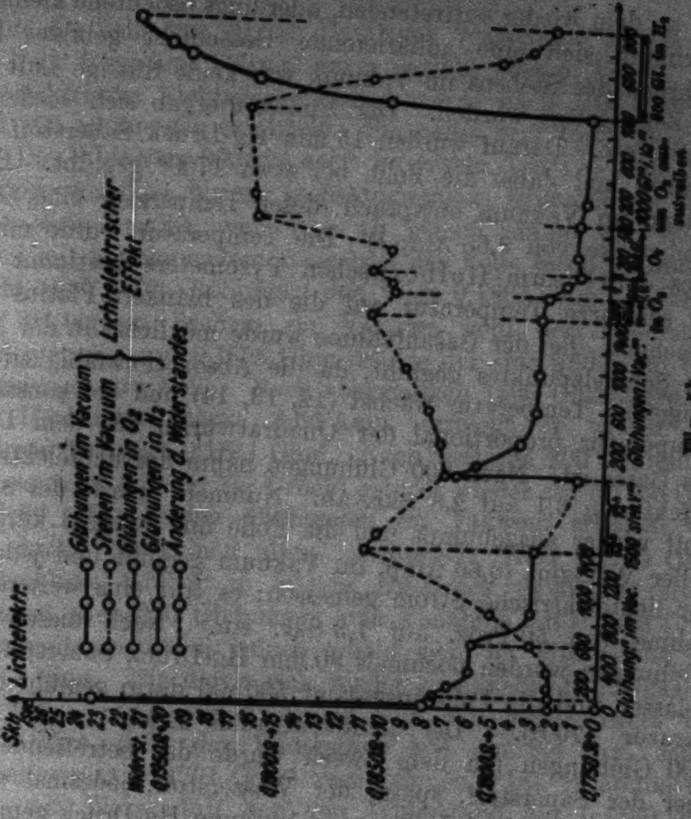

Skt. Lichtelektr.
Glühungen im Vacuum
Stehen im Vacuum
Glühungen in O₂
Glühungen in H₂
Änderung d. Widerstandes
Lichtelektrischer Effekt
Widerst. 0,19528Ω→20
0,19008Ω→15
0,18528Ω→10
0,18008Ω→5
0,17528Ω→0
26
25
24
23
22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
Glühungen im Vac.
1500 std. i. V.
Glühungen i. Vac.
in O₂
O₂
1000 Gl. i. V.
O₂ im O₂ aus-treiben
100 Gl. im H₂

Fig. 5b.

daß an dem wieder auftretenden, allerdings bedeutend kleineren Maximum sich eine adhärierende Gasschicht gebildet hat. Während des Stehens im Vakuum war keine flüssige Luft vor die Zelle gelegt worden. Der Endwert ergab sich wieder zu 3,1 Skt/sec. Darauf wurden 15 mm Hg-Druck Sauerstoff eingelassen und dabei die Folie bei etwa 1700° geglüht. Beim Glühen im Vakuum entsprach dieser Temperatur eine Glühstromstärke von 3,66 Amp.[1]) Die Temperatur wurde mittels eines Kurlbaum-Holbornschen Pyrometers bestimmt und die schwarze Temperatur auf die des blanken Platins umgerechnet. Bei der Gasaufnahme wurde möglichst in der Nähe des Schmelzpunktes geglüht, da die Absorptionsfähigkeit mit steigender Temperatur wächst (12, 13, 14) und bei konstanter Temperatur proportional der Quadratwurzel aus dem Druck des Gases ist. Nach 200 Glühungen nahm der lichtelektrische Effekt von 3,1 auf 2,8 Skt. ab. Nunmehr wurde der Sauerstoff wieder ausgepumpt und die Folie nur zweimal kurz mit heller Weißglut (3,66 Amp. im Vakuum geglüht und jedesmal der lichtelektrische Strom gemessen; es trat eine weitere Abnahme von 50 Proz. auf 1,3 Skt. ein. Nach diesen zwei Glühungen wurden nochmals 30 mm Hg-Druck Sauerstoff eingelassen und die Folie insgesamt 500 mal darin geglüht (Temperatur 1700°). Der lichtelektrische Effekt wurde nach 200 Glühungen (zu dem Zweck wurde das betreffende Gas, hier der Sauerstoff, später der Wasserstoff, jedesmal wieder ausgepumpt und im Vakuum $< 10^{-6}$ mm Hg-Druck gemessen) bestimmt, sowie nach weiteren 300 Glühungen. Er blieb nahezu konstant (1,4 Skt). Daraufhin wurde die Folie wieder im Vakuum geglüht und entgast. Nach 1000 Glühungen zeigte das Elektrometer einen Ausschlag von 1,1 Skt/sec, also eine weitere Abnahme um 0,3 Skt/sec war eingetreten. Jetzt

---

1) Um die Folie in Sauerstoff und später in Wasserstoff (bezüglich Herstellung und Reinigung der Gase vgl. Dissertation) ebenso stark zu glühen wie vorher im Vakuum, war bereits bei den ersten Messungen (Kurve *a* und *b* in Fig. 7) die den Glühstromstärken entsprechenden Temperaturen der Folie mit einem Kurlbaum-Holbornschen Pyrometer festgestellt worden. Beim Glühen im Gase wurden die Stromstärken jeweils so gewählt, daß die Folie die gleiche Temperatur erhielt. In der Figur sind nur die „Vakuum-Glühstromstärken" eingetragen und die im Gase aufgenommenen Kurven auf diese reduziert, damit die entsprechenden Punkte gleicher Temperatur übereinander zu liegen kommen.

wurde die Zelle mit 30 mm Hg-Druck Wasserstoff gefüllt und die Folie insgesamt 800 mal darin geglüht (Temp. 1700°). Die lichtelektrische Elektronenemission wurde nach 100, 300, 600 und 800 Glühungen ermittelt. Sie nahm sehr rasch zu.

Die Widerstandskurve zeigt im ersten Teil[1]) — dem Entgasungsprozeß — bis zur sechshundertsten Glühung nur einen schwachen Anstieg, von hier ab jedoch nimmt der Widerstand mit abnehmendem Gasgehalt der Folie rasch zu und erreicht nach 1500 Glühungen den Wert 0,1861 Ohm. Während des 3½ tägigen Stehens im Vakuum geht der Widerstand wieder zurück auf 0,1828 Ohm infolge der stattfindenden Gasdiffusion in der Folie. Nach abermaligen 1500 Glühungen mit der Höchststromstärke 3,66 Amp. erreicht er wieder den früheren Endwert 0,1861 Ohm. Nach weiteren 200 Glühungen in Sauerstoff (15 mm Hg-Druck) geht er wieder auf 0,1850 Ohm zurück. Die beiden Glühungen im Vakuum erhöhen den Widerstand auf seinen alten „entgasten“ Wert 0,1861 Ohm. Nochmaliges Glühen in 30 mm Hg-Druck Sauerstoff ergibt zunächst nach 200 Glühungen eine Abnahme auf 0,1852 Ohm, nach weiteren 300 m jedoch erhöht sich der Widerstand auf 0,1914 Ohm. Die daran sich wieder anschließende Entgasung der Folie ergibt ein Ansteigen auf den Maximalwert von 0,1920 Ohm, d. h. der Widerstand hat um 8,4 Proz. seines Anfangswertes (0,1771 Ohm) zugenommen. Die Beladung der Folie mit Wasserstoff ließ den Widerstand auf 0,1780 Ohm sinken. Daß dieser Wert dem anfänglichen so nahe kommt, er ist nur 0,5 Proz. über letzterem gelegen, darf wohl als seltener Zufall angesehen werden, denn erstens wird durch das viele Glühen ein Teil des Metalls zerstäuben und zweitens werden Umlagerungen in der Struktur stattfinden; beide Vorgänge sind aber von Einfluß auf den elektrischen Leitungswiderstand (14). Das anfangs langsame Ansteigen der Widerstandskurve mag sich daher erklären, daß sich erst nach einer größeren Anzahl von Glühungen gleichsam kleine Kanälchen in der Folie daß an dem wieder auftretenden, allerdings bedeutend kleineren Maximum sich eine adhärierende Gasschicht gebildet hat. Während des Stehens im Vakuum war keine flüssige Luft vor die Zelle gelegt worden. Der Endwert ergab sich wieder zu 3,1 Skt/sec. Darauf wurden 15 mm Hg-Druck Sauerstoff eingelassen und dabei die Folie bei etwa 1700° geglüht. Beim Glühen im Vakuum entsprach dieser Temperatur eine Glühstromstärke von 3,66 Amp.[1] Die Temperatur wurde mittels eines Kurlbaum-Holbornschen Pyrometers bestimmt und die schwarze Temperatur auf die des blanken Platins umgerechnet. Bei der Gasaufnahme wurde möglichst in der Nähe des Schmelzpunktes geglüht, da die Absorptionsfähigkeit mit steigender Temperatur wächst (12, 13, 14) und bei konstanter Temperatur proportional der Quadratwurzel aus dem Druck des Gases ist. Nach 200 Glühungen nahm der lichtelektrische Effekt von 3,1 auf 2,8 Skt. ab. Nunmehr wurde der Sauerstoff wieder ausgepumpt und die Folie nur zweimal kurz mit heller Weißglut (3,66 Amp. im Vakuum geglüht und jedesmal der lichtelektrische Strom gemessen; es trat eine weitere Abnahme von 50 Proz. auf 1,3 Skt. ein. Nach diesen zwei Glühungen wurden nochmals 30 mm Hg-Druck Sauerstoff eingelassen und die Folie insgesamt 500 mal darin geglüht (Temperatur 1700°). Der lichtelektrische Effekt wurde nach 200 Glühungen (zu dem Zweck wurde das betreffende Gas, hier der Sauerstoff, später der Wasserstoff, jedesmal wieder ausgepumpt und im Vakuum $< 10^{-6}$ mm Hg-Druck gemessen) bestimmt, sowie nach weiteren 300 Glühungen. Er blieb nahezu konstant (1,4 Skt). Daraufhin wurde die Folie wieder im Vakuum geglüht und entgast. Nach 1000 Glühungen zeigte das Elektrometer einen Ausschlag von 1,1 Skt/sec, also eine weitere Abnahme um 0,3 Skt/sec war eingetreten. Jetzt wurde die Zelle mit 30 mm Hg-Druck Wasserstoff gefüllt und die Folie insgesamt 800mal darin geglüht (Temp. 1700°). Die lichtelektrische Elektronenemission wurde nach 100, 300, 600 und 800 Glühungen ermittelt. Sie nahm sehr rasch zu.

---

[1]) Die von **F. Credner** (43) beobachtete zunächst erfolgende Abnahme des Widerstandes, die sich nach **G. Tammann** (44) durch eine Neuorientierung der gerichteten Lamellen der Folie erklärt, konnte durch ausgeführte Kontrollversuche bestätigt werden, zeigt sich aber bei den hier vorliegenden Untersuchungen nicht, da von vornherein mit einer höheren Temperatur geglüht wurde, bei welcher das Minimum bereits überschritten ist.

---

[1] Um die Folie in Sauerstoff und später in Wasserstoff (bezüglich Herstellung und Reinigung der Gase vgl. Dissertation) ebenso stark zu glühen wie vorher im Vakuum, war bereits bei den ersten Messungen (Kurve *a* und *b* in Fig. 7) die den Glühstromstärken entsprechenden Temperaturen der Folie mit einem Kurlbaum-Holbornschen Pyrometer festgestellt worden. Beim Glühen im Gase wurden die Stromstärken jeweils so gewählt, daß die Folie die gleiche Temperatur erhielt. In der Figur sind nur die „Vakuum-Glühstromstärken“ eingetragen und die im Gase aufgenommenen Kurven auf diese reduziert, damit die entsprechenden Punkte gleicher Temperatur übereinander zu liegen kommen.

Die Widerstandskurve zeigt im ersten Teil[1]) — dem Entgasungsprozeß — bis zur sechshundertsten Glühung nur einen schwachen Anstieg, von hier ab jedoch nimmt der Widerstand mit abnehmendem Gasgehalt der Folie rasch zu und erreicht nach 1500 Glühungen den Wert 0,1861 Ohm. Während des $3^1/_2$tägigen Stehens im Vakuum geht der Widerstand wieder zurück auf 0,1828 Ohm infolge der stattfindenden Gasdiffusion in der Folie. Nach abermaligen 1500 Glühungen mit der Höchststromstärke 3,66 Amp. erreicht er wieder den früheren Endwert 0,1861 Ohm. Nach weiteren 200 Glühungen in Sauerstoff (15 mm Hg-Druck) geht er wieder auf 0,1850 Ohm zurück. Die beiden Glühungen im Vakuum erhöhen den Widerstand auf seinen alten „entgasten" Wert 0,1861 Ohm. Nochmaliges Glühen in 30 mm Hg-Druck Sauerstoff ergibt zunächst nach 200 Glühungen eine Abnahme auf 0,1852 Ohm, nach weiteren 300 m jedoch erhöht sich der Widerstand auf 0,1914 Ohm. Die daran sich wieder anschließende Entgasung der Folie ergibt ein Ansteigen auf den Maximalwert von 0,1920 Ohm, d. h. der Widerstand hat um 8,4 Proz. seines Anfangswertes (0,1771 Ohm) zugenommen. Die Beladung der Folie mit Wasserstoff ließ den Widerstand auf 0,1780 Ohm sinken. Daß dieser Wert dem anfänglichen so nahe kommt, er ist nur 0,5 Proz. über letzterem gelegen, darf wohl als seltener Zufall angesehen werden, denn erstens wird durch das viele Glühen ein Teil des Metalls zerstäuben und zweitens werden Umlagerungen in der Struktur stattfinden; beide Vorgänge sind aber von Einfluß auf den elektrischen Leitungswiderstand (14). Das anfangs langsame Ansteigen der Widerstandskurve mag sich daher erklären, daß sich erst nach einer größeren Anzahl von Glühungen gleichsam kleine Kanälchen in der Folie bilden, die dem im Metall eingeschlossenen Gas ein rascheres Entweichen ermöglichen. Daß es sich hierbei um derartig molekulare Umwandlungen handelt, zeigt eine Betrachtung der geglühten Folie unter dem Mikroskop. Die Oberfläche erscheint jetzt als poröses kristallinisches Gefüge. Diese Vorstellung wird auch noch gestützt durch die Tatsache, daß bei einer Folie, die bereits mehrmals entgast und wieder mit Gas beladen worden ist, sich diese Prozesse viel rascher vollziehen als der erste. Wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, ist der Einfluß des Sauer- und Wasserstoffs sowohl für das Verhalten des elektrischen Leitvermögens, als auch für den lichtelektrischen Effekt von gegensätzlicher Auswirkung. Wird die Platinfolie in ersterem geglüht, so fällt der Widerstand zunächst etwas, um dann ziemlich rasch anzusteigen. Die lichtelektrische Elektronenemission hingegen nimmt ab bzw. bleibt nahezu konstant. Eine Erklärung hierfür mag das Verhalten der beiden Effekte zu geben, wenn man die Folie wieder entgast, d. h. also, den Sauerstoff durch Glühen im Vakuum unter stetem Arbeiten der Diffusionspumpe austreibt. Die Pausen (50 Sek.) zwischen den einzelnen Glühungen (10 Sek.) wurden so gewählt, daß der Druck dabei in der Zelle nicht über $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg stieg. Man kann sich vorstellen, daß durch das Glühen im Sauerstoff noch ein weiterer Teil des im Metall befindlichen Gases gebunden wird, der durch bloßes Glühen im Vakuum nicht mehr ausgetrieben werden kann. Beim Glühen wird das Gas aus den tiefer liegenden Schichten nach der Oberfläche hingedrängt und durch die Einwirkung des Sauerstoffes ein Zurückdiffundieren des Restgases in die Folie bei Abkühlung derselben verhindert, indem der Sauerstoff den Wasserstoff oxydiert. Erneutes Glühen verdampft dann leicht das gebildete Wasser. — Analoge Erscheinungen fanden z. B. auch E. B. Maxted (16), H. Freundlich und H. Kaempfer (17) sowie Wilson und Richardson (42). Die damit fortschreitende Entgasung des Metalls bedingt aber eine starke Zunahme des Widerstandes — da besonders die tieferen Schichten entgast werden — und eine geringe, oder auch keine Abnahme des lichtelektrischen Effektes, da dieser ja nur abhängig ist von dem Zustand der obersten Metallschicht (von etwa 30 $\mu\mu$ Tiefe, s. Lit. 24), die bereits durch die Glühungen im Vakuum, bevor der Sauerstoff Zutritt hatte, soweit als möglich entgast worden ist.

---

[1]) Die von **F. Credner** (43) beobachtete zunächst erfolgende Abnahme des Widerstandes, die sich nach **G. Tammann** (44) durch eine Neuorientierung der gerichteten Lamellen der Folie erklärt, konnte durch ausgeführte Kontrollversuche bestätigt werden, zeigt sich aber bei den hier vorliegenden Untersuchungen nicht, da von vornherein mit einer höheren Temperatur geglüht wurde, bei welcher das Minimum bereits überschritten ist.

Anders verhält es sich, wenn eine entgaste Folie in Wasserstoff geglüht wird. Dieser dringt in die Folie ein und mit dem dadurch steigenden Gasgehalt des Metalls steigt der lichtelektrische Effekt und der Widerstand nimmt ab. Die Zunahme des Widerstandes von Platin durch Glühen in Sauerstoff steht im Einklang mit den Versuchen von Szivessy (18), die Abnahme durch Beladung mit Wasserstoff mit den Arbeiten von Korselt (19), M. v. Pirani und A. R. Meyer (20), Wilson und Richardson (42). Eine Arbeit von Koller (21) ist besonders interessant, da dünne, kathodenzerstäubte Platinspiegel untersucht werden und somit Schlüsse auf das molekulare Gefüge gezogen werden können. Schichten, die bei 0,08 mm Hg-Druck hergestellt waren, zeigten stets eine Abnahme des Widerstandes, wenn unmittelbar nach ihrer Herstellung möglichst vollständig, d. h. bei Koller unter 0,005 mm Hg-Druck evakuiert wurde. Der Betrag und die Zeitdauer der Widerstandsverminderung hängt von der Dicke der Spiegel ab. Nach mehreren Stunden ist der Endzustand erreicht. Der Vorgang wird beschleunigt durch Temperaturerhöhung. Koller erklärt sich diese Abnahme so, daß ein Teil des Widerstandes, der von den Kontaktstellen der einzelnen Metallkristalle herrührt, durch das Auftreten einer Sammelkristallisation verringert wird. Eine experimentelle Stützung erfährt diese Erklärung durch Versuche, die Koller anstellte, indem er während des Alterungsprozesses Luft, Sauerstoff oder Wasserstoff in das Gefäß eintreten ließ. Die Widerstandsverminderung hörte sofort auf, meist ergab sich sogar momentan eine Erhöhung. Die Wirkung hängt stark ab vom Druck des Gases. Durch abermaliges Evakuieren sowohl, als auch durch weiteres Erwärmen kann man die Fortsetzung der Bildung von Sammelkristallen erreichen, die beim Zulassen des Gases dadurch unterbrochen wird, daß sich die einzelnen kleinen Kriställchen durch Absorption mit einer Gashaut umgeben. Auf diese Weise wird die weitere Zusammenballung verhindert. Der durch das Altern erreichte Endzustand ist abhängig von der Temperatur. Eine weitere Erwärmung bewirkt ein erneutes Sinken des Widerstandes, dies setzt sich fort bis zu einem Minimum. Nachdem dieses durchschritten ist, wächst der Widerstand über alle Grenzen. Die Erklärung dafür sieht Koller darin, daß es für jede Schichtdicke eine Grenze gibt, bei der schließlich nicht mehr genügend Metall vorhanden ist, so daß beim Zusammenballen Lücken entstehen, wodurch der Widerstand sehr stark anwächst und schließlich unendlich groß wird. Daß die Verhältnisse bei dünnen Schichten ganz anders liegen als bei dicken ist verständlich. Bei ersteren haben Wasser- und Sauerstoff den gleichen Wirkungssinn hinsichtlich der Widerstandsänderung, bei letzteren entgegengesetzten. Ebenso weicht auch der Temperaturkoeffizient des Widerstandes dünner Schichten erheblich von dem des massiven Platins ab. Bei 200° C beträgt er beispielsweise 0,002, d. h. etwa $^4/_7$ von dem des massiven Metalls. T. W. Reynolds (41), der ebenfalls durch Kathodenzerstäubung hergestellte Pt-Schichten untersuchte, fand außerordentliche Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur. War die Temperatur der Oberfläche bei Herstellung der Schicht niedriger als 40° C, so wurde durch Einwirkung von Sauerstoff der Widerstand vermindert, während Wasserstoff unter gleichen Verhältnissen fast keine Veränderung hervorrief. Eine Erhitzung der Schicht auf 50—350° C ergab in Sauerstoff eine Widerstandserhöhung, die bei sehr dünnen Schichten über alle Grenzen anstieg. Blieb man unterhalb jenes Grenzwertes, so war die zeitliche Zunahme des Widerstandes unter dem Einfluß des Gases umkehrbar, wenn die Temperatur erniedrigt wurde. Wasserstoff rief unter gleichen Bedingungen ebenfalls ein starkes Anwachsen des Widerstandes hervor.

Wie aus diesen Ergebnissen der beiden Arbeiten, die sich z. T. widersprechen, hervorgeht, ist es unmöglich, ausgehend von dünnen Schichten Schlüsse zu ziehen auf das Verhalten des massiven Metalls.

Pirani und Meyer (20) fanden, daß reines Platin keine Widerstandsänderung zeigt, nur unreines Platin erfährt eine Widerstandsverminderung durch Beladung mit Wasserstoff. Die Verfasser suchen die Erklärung in einer Einwirkung des CO und zwar soll C an das Pt abgegeben werden unter dem Einfluß des H_2. G. Tammann und H. Schönert (22) haben jedoch nachgewiesen, daß C bei Pt selbst bei 100° C nicht einwandert. Ebenso haben A. Sieverts und E. Jurisch (23) nachgewiesen, daß CO und Schwefeldioxyd in Pt unlöslich sind.

Daß bei Pirani und Meyer die Versuchsbedingungen nicht mit unbedingter Sicherheit den von ihnen gezogenen

Schluß erlauben, ersieht man daraus, daß sie auch bei unreinem Pt keine Widerstandsänderung erhielten, wenn der Wasserstoff ruhend (meist ließen sie ihn über den glühenden Pt-Draht hinströmen) verwandt wird, was um so mehr verwundert, als ja bekanntlich iridiumhaltiges Platin Wasserstoff sehr stark absorbiert.

Daß von reinem Platin ebenfalls Wasserstoff okkludiert wird, ist einwandfrei von A. Sieverts und W. Krumbhaar (26, 27) nachgewiesen. Ebenso spricht hierfür die große Anzahl Arbeiten auf lichtelektrischem Gebiet. Es sei hierüber verwiesen auf die ausführliche Behandlung dieser Frage bei W. Hallwachs (1), der die gesamte Entwicklung der lichtelektrischen Erscheinungen bis etwa zum Jahre 1914 gegeben hat, sowie G. Wiedmann (28), der einen Überblick über die weiteren lichtelektrischen Arbeiten aus den Jahren 1915 bis 1921 gibt. Es seien deshalb hier nur einige Arbeiten aus den letzten Jahren angeführt.

Ein sehr interessanter Nachweis, daß die Größe des lichtelektrischen Effektes durch die Menge des im Metall gelösten Wasserstoffs bedingt wird, haben F. Krüger und A. Ehmer (30) erbracht an Palladium-Silberlegierungen, deren Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff sehr wesentlich vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten abhängt. Laurice L. Lockrow (29) untersucht den Einfluß von Sauerstoff und Wasserstoff auf die Elektronenemission eines glühenden Pt-Drahtes. Er findet, daß Sauerstoff ebenso wie Luft die Elektronenemission etwas herabdrückt. Den Einfluß des Wasserstoffs führt er auf eine Reaktion mit den Verunreinigungen (Fett- und Öldampf) auf den Drähten zurück, nicht auf eine solche mit dem Platindraht selbst, da er nur bei derartigen Drähten eine dauernde, starke Vermehrung der Elektronenemission erhielt, nicht aber bei reinem Platin. Dieser letzte Schluß ist auf Grund der Versuchsbedingungen nicht zwingend, denn Lockrow nimmt nur eine „Reinigung“ des U-förmig aufgehängten Pt-Drahtes vor, indem er ihn abwechselnd in Luft und Wasserstoff glüht. Dann läßt er den Wasserstoff für die eigentliche Untersuchung zu. Dabei ist aber übersehen, daß sich das Platin durch das vorangegangene Glühen im Wasserstoff bei der Reinigung bereits stark mit Wasserstoff beladen hat, so daß ein nochmaliges Glühen darin nur eine momentane Steigerung geben kann, bis eben das bei der gewählten Glühtemperatur eintretende Gleichgewicht zwischen abgegebenem und aufgenommenem Gas sich einstellt. Wilhelm Frese (33) fand ebenfalls, daß alle starken Oxydationsmittel (HNO_3 oder Sauerstoff in statu nasc.) die Lichtelektrizität herabdrücken, Reduktionsmittel hingegen, besonders naszierender Wasserstoff, erhöhen sie ganz erheblich, und zwar anwachsend, je länger die Reaktion dauert. Nach Freses Ansicht wird die Verminderung der Lichtelektrizität verursacht durch die Bildung dünnster Oxydschichten. Eine den lichtelektrischen Strom herabsetzende Wirkung des Sauerstoffs fanden auch schon Th. Wulf und R. Nothdurft, sowie S. Werner (32), während H. Eichler (31) ebenso wie bei Wasserstoff- auch bei Sauerstoffbeladung eine Zunahme findet. Doch sind deren Versuchsbedingungen nicht derart, daß diese steigernde Wirkung ausschließlich dem Sauerstoff zuzuschreiben wäre. H. Eichler macht das zu untersuchende Platinblech zur Scheidewand zwischen einer elektrolytischen Zelle und dem entgasten Raum, in dem sie die Lichtelektrizität mißt. Die Oberfläche der Platte wurde vorher abgeschmirgelt (eine Reinigungsmethode, die erfahrungsgemäß sehr anfechtbar ist) und dann unter dauernder Gasentwicklung belichtet. Das Platinblech war hierbei Kathode für die Beladung mit Wasserstoff und Anode für die Beladung mit Sauerstoff. Die Stärke des lichtelektrischen Effektes war abhängig von der Stromstärke im Elektrolyten. Bei dieser Art der Anordnung spielen aber noch eine Reihe anderer Faktoren mit.[1]

§ 4. Einfluß des Hg-Dampfes auf die Messung des photoelektrischen Stromes einer entgasten, mit O_2 und mit H_2 beladenen Pt-Folie.

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungstatsachen findet Velo, daß die Behandlung einer entgasten Folie mit Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Wasserdampf und Leuchtgas keine wesentliche Änderung des lichtelektrischen Stromes zur Folge hat.

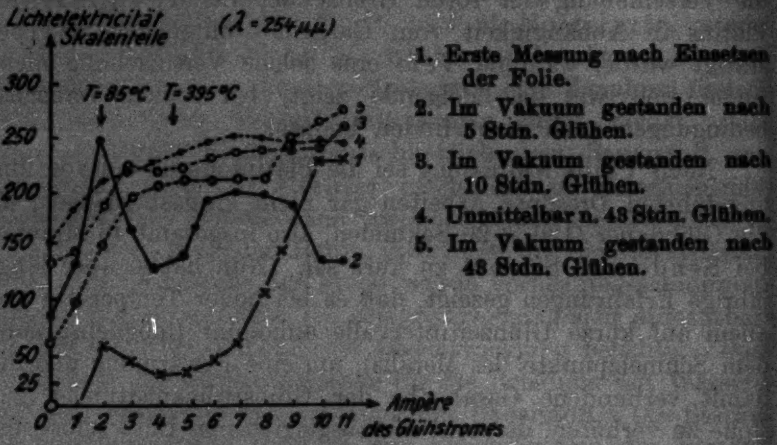
---

[1] Von amerikanischer Seite — Shenstone (5) — ist in allerjüngster Zeit wiederholt eine Einwirkung eines elektrischen Stromes innerhalb der belichteten Folie auf den lichtelektrischen Effekt festgestellt worden, allerdings unter Versuchsbedingungen, die für die sich hierbei ergebenden komplizierten Verhältnisse keine scharfen Schlüsse erlauben. Es zeigte sich, daß der lichtelektrische Effekt mit wachsender Stromstärke zunahm, vgl. hierzu auch die Arbeit von R. Dümpelmann und W. Hein (34).

Velo glaubt, mit seiner Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung die Folie wirklich entgasen zu können im Gegensatz zu den im hiesigen Institut ausgeführten Arbeiten, bei denen nach seiner Meinung die Folie nicht entgast worden ist; zitiert werden von ihm nur W. Hallwachs (37), G. Wiedmann und W. Hallwachs (36), M. Sende und H. Simon (13), nicht aber die Arbeit von R. Suhrmann (35), in welcher die Verschiebung der roten Grenze der Lichtelektrizität des Platins in Abhängigkeit vom Gasgehalt untersucht und bestätigt wurde, während Velo eine solche Verschiebung nicht findet und wie das Folgende zeigt, bei seinen Versuchsbedingungen auch nicht finden konnte.

Nach Velos Auffassung sei die Platinfolie in den von ihm angeführten Dresdner Arbeiten gar nicht entgast gewesen, da die Glühdauer (130 × 20 Sekunden, also insgesamt 43 Minuten bei Sende und Simon) zu kurz sei. Nun haben aber langjährige Erfahrungen gezeigt, daß es bei hoher Temperatur vor allem auf kurze Glühzeitintervalle ankommt (möglichst nahe dem Schmelzpunkte des Metalls), um eine Erwärmung und die damit verbundene Gasabgabe der Glühstromzuleitungen zur Folie zu verhüten, da sonst die ausgetriebenen Gase selbst mit den besten zurzeit verfügbaren Vakuumpumpen nicht schnell genug fortgeschafft werden können. Die Folie okkludiert beim Erkalten stets wieder einen großen Teil derselben, und selbst tagelanges Glühen führt zu keiner Entgasung [vgl. auch Lit. (38)]; namentlich wenn die Zelle so kleine Dimensionen aufweist, und die Folie in U-Form aufgehängt ist, wie bei den Veloschen Versuchen. Die von ihm verwandten Platinfolien waren 130 mm lang, 3,4 mm breit und 0,03 mm dick. Da zur Entgasung eine Glühtemperatur möglichst nahe dem Schmelzpunkt erforderlich ist, so ist die Gasabgabe von den der Folie sehr nahe liegenden Zellwänden (nach Velos Zeichnung etwa 1—1,5 cm), den eisernen Zuleitungsdrähten, die eine Pizeinkittung durchsetzen und sicher einen großen Teil der Wärme bis zu dieser leiten, ganz erheblich. Da Velo den Mc Leod nicht in der Nähe der Zelle, sondern vor der eigentlichen Hochvakuumpumpe — also zwischen die Diffusions- und Vorpumpe — eingeschaltet hat, und die Güte seines eigentlichen Hochvakuums nur mit einem Geißlerrohr prüft, so ist seine Angabe, in der Zelle habe der Druck *sehr viel* unter $6 \cdot 10^{-5}$ mm Hg betragen, nicht überzeugend.

Der Versuchsgang der Veloschen Messungen ist folgendermaßen. Nachdem er sich durch Versuche überzeugt hat, daß eine Verschiebung der roten Grenze mit abnehmendem Gasgehalt der Folie nicht eintritt, führt er seine Untersuchungen im wesentlichen für die Quecksilberlinie $\lambda = 254\ \mu\mu$ aus. Er beginnt mit 1 Amp. die Folie 10 Minuten lang zu glühen, ohne Unterbrechung. Danach mißt er die lichtelektrische Elektronenemission und glüht wieder mit 2 Amp. 10 Minuten lang. Nach Messung des sich hiernach ergebenden lichtelektrischen Effektes glüht er 10 Minuten mit 3 Amp. und so fort bis zu einer Glühstromstärke von 11 Amp., der nach seinen Angaben 1300° C entsprechen. Hier bricht er stets ab; warum er dies getan, begründet er nicht, zumal er sich doch dabei immer noch rund 400° C unterhalb des Schmelzpunktes vom Platin befindet, also noch weit davon entfernt ist, ein durch Glühen entgastes Metall vor sich zu haben. Es ist daher auch nicht zu verwundern, wenn er nach 48 Stunden Glühen die gleichen Kurven erhält, wie nach 10 Stunden. Es bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, zwischen dem beim Glühen abgegebenen und beim Erkalten wieder aufgenommenen Gas. Im Gegen-

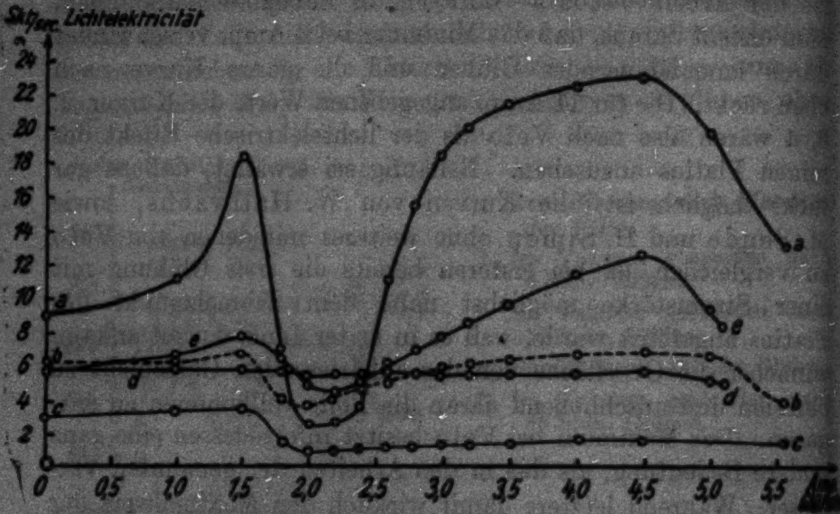


1. **Erste Messung nach Einsetzen der Folie.**
2. **Im Vakuum gestanden nach 5 Stdn. Glühen.**
3. **Im Vakuum gestanden nach 10 Stdn. Glühen.**
4. **Unmittelbar n. 48 Stdn. Glühen.**
5. **Im Vakuum gestanden nach 48 Stdn. Glühen.**

Fig. 6.

satz zu den Ergebnissen der bereits zitierten Arbeiten findet er infolgedessen, daß der lichtelektrische Effekt des entgasten, also des „reinen Platins“ wie Velo sagt, sich nicht dem Werte Null nähere, sondern eine ganz ansehnliche Größe besitze, etwa in der Größenordnung des maximal von ihm mit der Folie überhaupt erreichten Wertes (etwa 250 Skalenteile). Fig. 6 ist der Arbeit Velos — dort Fig. 5, S. 602 — entnommen. Man ersieht daraus, daß das Minimum bei 4 Amp. verschwindet durch langandauerndes Glühen und die ganze Kurve nach oben rückt. Die für 11 Amp. angegebenen Werte der Kurven 2, 3, 4 wären also nach Velo als der lichtelektrische Effekt des reinen Platins anzusehen. Beiläufig sei erwähnt, daß es gar nicht möglich ist, die Kurven von W. Hallwachs, sowie M. Sende und H. Simon ohne weiteres mit denen von Velo zu vergleichen, da bei ersteren bereits die *erste* Glühung mit einer Stromstärke möglichst nahe dem Schmelzpunkt des Platins angeführt wurde, weil es in erster Linie darauf ankam, zunächst die Oberfläche von der adhärierenden Gasschicht zu befreien und anschließend daran die Folie vollkommen zu entgasen. Das Maximum bei Velo besitzt infolgedessen eine ganz andere Bedeutung, als das in den Arbeiten der genannten Verfasser. Während letztere damit wirklich den Maximalwert der lichtelektrischen Empfindlichkeit geben, befindet sich Velo bei seinem Maximum ein ganzes Stück rechts des Hallwachsschen Maximums, d. h. aber, auf dem abnehmenden Teil der Kurve. Denn der Augenblick, bei dem die adhärierende Gasschicht, die hemmend auf die Elektronenemission wirkt, gerade völlig beseitigt ist (Maximum bei Hallwachs), ist nur bei sehr kurzer Glühdauer (Bruchteile einer Sekunde) nach einigen wenigen Glühungen zu erhalten, während Velo stets 10 Minuten lang glüht. Velo befindet sich bei seinen Glühungen auf einer Stelle der Kurve, welche etwa in Fig. 5 derjenigen nach 600 Glühungen bei einer Glühstärke von 3,65 Amp. entspricht. Würde man dort die gleiche Stromstärke beibehalten, so bliebe die Lichtelektrizität selbst nach mehreren tausend Glühungen dieselbe; es stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen der Gasabgabe und der Gasaufnahme der Folie her. Nur ein Steigern der Stromstärke führt zur weiteren Entgasung, nicht aber ein andauerndes Glühen. Velo jedoch bricht, wie bereits gesagt, bei 11 Amp. ab und kann infolgedessen niemals entgaste Folien bekommen, ganz abgesehen davon, daß durch die U-förmige Aufhängung der Folie deren Entgasung sehr erschwert ist.

Um Aufschluß über die Verhältnisse, namentlich über den Ursprung des bei Velo bei 4 Amp. (etwa 300—400° C) auftretenden Minimums zu erhalten, wurden mit der in Fig. 1 gezeichneten Zelle einmal einige Folien nach dem Verfahren Velos behandelt und untersucht, d. h. also, jeweils 10 Minuten lang mit wachsender Stromstärke geglüht. Hierbei wurde aber nicht bei einer Temperatur von 1300° C abgebrochen, sondern bis nahe an den Schmelzpunkt des Platins (1760° C) herangegangen. Fig. 7 zeigt das Ergebnis der Messungen. Die Kurve *a*) zeigt denselben Verlauf, den auch Velo erhält, nur daß nach ihm die Messung etwa zwischen 4 und 4,5 Amp. (Temperatur etwa 1300°) hätte abgebrochen werden müssen. Nunmehr wurde die Folie entgast und zwar durch 4475 intermitierte Glühungen mit 5,55 Amp. Glühstromstärke (helle Weißglut). Danach wurde wieder eine Meßreihe aufgenommen (Kurve *b*) in der Weise, daß die Folie jedesmal 10 Minuten



a ○—○—○ erste Glühreihe
b ○--○--○ nach 4475 Glühungen (= 12 Stdn. 26 Min. Dauerglühen!) entgast
c ○—○—○ nach jeweils 10 Min. Glühen in 15 mm Hg-Druck O_2
d ○—○—○ nach 1500 Glühungen O_2 ausgetrieben
e ○—○—○ nach jeweils 10 Min. Glühen in 15 mm Hg-Druck H_2

Fig. 7.

lang mit den angegebenen Stromstärken geglüht wurde. Die Kurve zeigt noch deutlich das Minimum bei etwa 2 Amp. Die beiden Maxima jedoch sind erheblich abgeflacht, auch ist die ganze Kurve nach unten gerückt, d. h. der lichtelektrische Effekt erheblich zurückgegangen. Nunmehr wurde Sauerstoff (15 mm Hg) zugelassen, die Folie mit 1 Amp. 10 Minuten lang darin geglüht und nach dem Auspumpen der lichtelektrische Effekt gemessen. Danach wurden wieder 15 mm Hg-Druck Sauerstoff eingelassen, die Folie mit 1,5 Amp. 10 Minuten lang geglüht und nach anschließendem Evakuieren der lichtelektrische Strom gemessen. Dieser Versuch wurde durchgeführt bis zu einer Glühstromstärke, die derjenigen im Vakuum von 5,55 Amp. entsprach.

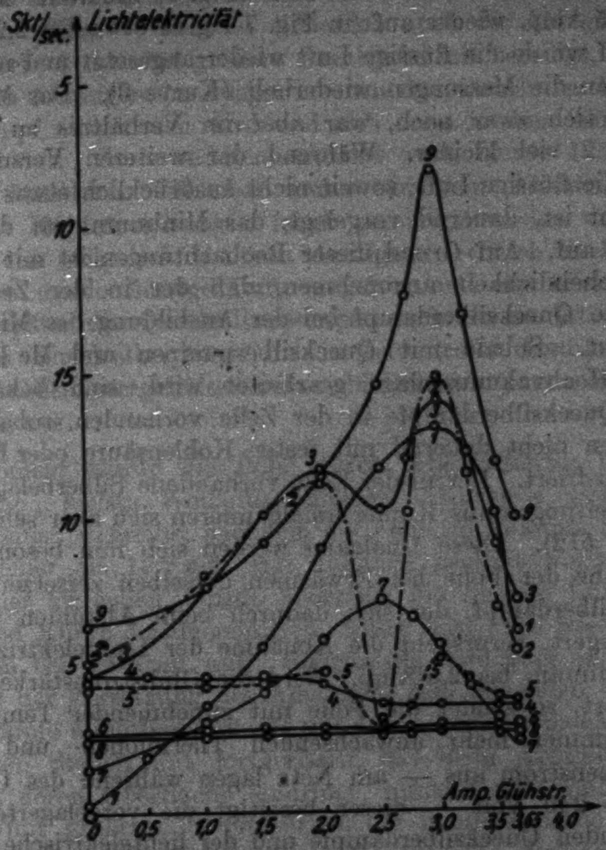
Man ersieht deutlich, daß durch das Glühen in Sauerstoff der lichtelektrische Effekt durchweg abgenommen hat. Nunmehr wird die Folie in der bereits geschilderten Weise durch intermittiertes Glühen entgast; nach 1500 Glühungen wurde die Kurve *d*) aufgenommen, sie ist wieder etwas nach oben gerückt, verläuft nahezu horizontal und zeigt keine Andeutung eines Maximums oder Minimums.

Anschließend daran wurde dieselbe Meßreihe wie vorher in Sauerstoff nunmehr in 15 mm Hg-Druck Wasserstoff durchgeführt und Kurve *e*) erhalten. Das Minimum, das beim Sauerstoff noch schwach auftrat, hebt sich wieder deutlich hervor und der Effekt nimmt stark mit wachsender Glühstromstärke in Wasserstoff zu, d. h. also, der Wasserstoff dringt in die Folie ein und bedingt ein Steigen der Lichtelektrizität. Da nur eine einzige Glühung von jedesmal 10 Minuten für jede Glühstromstärke in dem betreffenden Gas vorgenommen ist, so ist die Gasbeladung der Folie natürlich verhältnismäßig gering und die Unterschiede treten nicht so deutlich hervor. Die hier geschilderten Versuchsreihen, die in Fig. 7 dargestellt sind, wurden ausgeführt, ohne daß die Quecksilber- und Fettdämpfe durch flüssige Luft ausgefroren wurden, da die Versuchsbedingungen die gleichen sein sollten, wie bei Velo.

Ohne auf Velos Kritik der Arbeiten von W. Hallwachs, sowie M. Sende und H. Simon, die von ihm vollständig mißverstanden sind, und eine Reihe von weiteren irrigen Schlüssen und Widersprüchen, die sich für ihn ergeben, da seine Folien gar nicht entgast sind, näher einzugehen, sei hier nur noch seine Vorstellung erwähnt, die er sich über das Zustandekommen der beiden Maxima bzw. des Minimums macht.

Zur Erklärung der Beobachtungen wird angenommen, daß die Wirkung des Gases ausschließlich in der Bildung einer den Elektronenaustritt erschwerenden Oberflächenschicht besteht. Durch geringe Erwärmung wird, solange noch Gas im Metall okkludiert ist, hauptsächlich dieses an die Oberfläche befördert und so die störende Gasschicht verstärkt. Beim Abkühlen diffundiert dabei stets wieder Gas in die Folie zurück und der lichtelektrische Effekt nimmt auf diesem Teil der Kurve (Fig. 6 zwischen 2 und 4 Amp.) ab. Erst bei Erhitzung auf höhere Temperaturen übersteigt die Verdampfung des Gases von der Oberfläche den Nachschub aus dem Innern. Das für das Gleichgewicht beim Abkühlen erforderliche Gas wird dann durch Diffusion aus dem Metall oder von dem Gas in der Zelle geliefert, bis die Pumpen Zeit gehabt haben, den Druck zu vermindern. Der lichtelektrische Effekt wächst dadurch an (Fig. 6, Teil der Kurve von 4 Amp. an aufwärts). Die nach mindestens 10 Stunden Glühen erreichten konstanten Werte spricht Velo als den reinen Metalleffekt des Platins an, da praktisch alles Gas aus der Folie entfernt sei. Inwieweit zu dieser Annahme auf Grund seiner Versuche eine Berechtigung vorliegt, ist nicht zu erkennen.

Wichtig erschien es, eine Aufklärung zu suchen, welchen Ursprunges das Minimum zwischen 300 und 400° C sei. Merkwürdig war, daß dasselbe immer wieder auftrat. Selbst nach mehreren tausend Glühungen (vgl. Fig. 7, Kurve *b*), nach denen wohl anzunehmen war, daß zum mindesten eine wesentliche Verminderung des Gasgehaltes der Folie eingetreten sein mußte, ist das Minimum noch vorhanden. Es wurde nun nochmals eine neue Folie — sie war etwas schmäler als die in Fig. 7 — (infolgedessen treten die Maxima und das Minimum bei anderen Glühstromstärken auf) untersucht. Die Versuchsfolge war die gleiche, wie bereits geschildert, nur daß diesmal aufs sorgfältigste alle Quecksilber- und Fettdämpfe in dem U-Rohr durch Kühlung mit flüssiger Luft unmittelbar vor der Zelle ausgefroren wurden, die bereits vorgelegt war, ehe die Pumpen in Betrieb gesetzt wurden. Kurve 1 in Fig. 8 zeigt die erste Meßreihe, die nach dem Einsetzen der Folie aufgenommen wurde, nachdem sie $1^1/_2$ Stunde im Vakuum gestanden hatte. Die Kurve stieg stetig an bis zu einem Maximalwert und nahm mit wachsender Glühstromstärke wieder ab. Darauf wurde die flüssige Luft fortgenommen, während die Diffusionspumpe



1 o—o—o neu eingesetzte Folie, gekühlt mit flüssiger Luft
2 o-·-o-·-o „ „ „ , *nicht* gekühlt
3 o—o—o „ „ „ , gekühlt mit flüssiger Luft
4 o—o—o nach 4530 Glühungen, „ „ „ „
5 o-·-o-·-o „ 4530 „ , *nicht* gekühlt
6 o—o—o „ 6570 „ , gekühlt mit flüssiger Luft
7 o—o—o mit O_2 beladen, gekühlt mit flüssiger Luft
8 o—o—o nach 1300 Glühungen O_2 ausgetrieben, gekühlt m. flüss. Luft
9 o—o—o mit H_2 beladen, gekühlt mit flüssiger Luft

Fig. 8.

in Betrieb blieb. Nach einigen Stunden wurde wieder eine Meßreihe durchgeführt (Kurve 2). Ganz deutlich trat jetzt das bei den früheren Versuchen (Fig. 7) erhaltene Minimum bei 2,5 Amp. wieder auf (in Fig. 7 lag es etwa bei 2,2 Amp.). Darauf wurde die flüssige Luft wieder angesetzt und nach drei Stunden die Messungen wiederholt (Kurve 3). Das Minimum zeigte sich zwar noch, war aber im Verhältnis zu dem in Kurve 2 viel kleiner. Während der weiteren Versuchsfolge blieb die flüssige Luft, soweit nicht ausdrücklich etwas anderes erwähnt ist, dauernd vorgelegt, das Minimum trat dann nie wieder auf. Auf Grund dieser Beobachtungen ist mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß der in der Zelle vorhandene Quecksilberdampf bei der Ausbildung des Minimums mitwirkt. Sobald mit Quecksilberpumpen und Mc Leod in einer Hochvakuumanlage gearbeitet wird, sind bekanntlich stets Quecksilberdämpfe in der Zelle vorhanden, sobald man dieselben nicht dauernd mit fester Kohlensäure oder flüssiger Luft ausfriert. Der in der Zelle vorhandene Silberbelag, sowie die Zuleitungen aus Kupfer amalgamieren sich aber sehr leicht (vgl. S. 512). Diese Amalgame werden sich nun besonders in der Nähe der Folie bei Erwärmen derselben zersetzen. Der Quecksilberdampf, der sich dadurch beim Abkühlen vor die Folie lagert, verursacht die Abnahme der Lichtelektrizität — das Minimum bei 2,5 Amp. Wird die Glühstromstärke weiter gesteigert, so sendet die Folie mit zunehmender Temperatur einen immer mehr anwachsenden Thermionen- und Glühelektronenstrom aus — am Netz lagen während des Glühens stets + 240 Volt — dieser beseitigt die vorgelagerten, adhärierenden Quecksilberdämpfe und der lichtelektrische Effekt nimmt zu. Wenn es nun gelingt einerseits, die Quecksilberdämpfe, die aus der Zelle herausgepumpt werden und andererseits diejenigen, die von der Pumpe her kommen und in die Zelle eindringen wollen, mittels flüssiger Luft auszufrieren, so muß damit auch das Minimum verschwinden. Diese Vorstellung wurde durch den experimentellen Befund bestätigt. Namentlich das Abnehmen des Minimums von Kurve 3 gegenüber dem der Kurve 2 zeigt deutlich, daß alleiniges Vorschalten von flüssiger Luft, nachdem einmal Quecksilberdämpfe in den Zellraum eingedrungen sind, noch nicht genügt, um das völlige Verschwinden zu bewirken. Erst nachdem die Folie mit größeren

Stromstärken (größer als 2,5 Amp.) geglüht wird, und der Glühelektronenstrom gleichsam reinigend auf die Oberfläche der Folie und den Gasraum davor gewirkt hat, verschwindet das Minimum völlig. Dabei ist sicherlich auch die bei größerer Stromstärke bedeutend größere Gasabgabe mit beteiligt, indem durch das Absaugen des ausgetriebenen Gases auch der Quecksilberdampf mitgerissen wird und sich dann in dem Kühlrohr niederschlägt. Zum anderen erhärtet auch Kurve 1 die gemachte Annahme. Hierbei waren vor dem Einsetzen der Folie die Kupferzuleitungen frisch gereinigt worden und auf diese Weise sicherlich frei von Amalgam. Gleich nach dem Einsetzen wurde flüssige Luft vorgelegt und erst eine halbe Stunde später die Quecksilberpumpe angeheizt, so daß sicherlich kein Quecksilberdampf in die Zelle treten konnte. Wie die Beobachtungsergebnisse zeigen, bildete sich jetzt auch kein Minimum aus.

Nunmehr wurde die Folie durch intermittiertes Glühen (3,65 Amp., hellste Weißglut) entgast. Kurve 4 zeigt den Verlauf einer Meßreihe, nachdem die Folie im Vakuum (Druck stets kleiner als 10^{-4} mm Hg) 4530mal geglüht worden ist. Um sicher zu gehen, wurde nochmals die flüssige Luft entfernt und Kurve 5 aufgenommen. Sofort tritt auch wieder das Minimum bei 2,5 Amp. auf. Gleichzeitig wird aber auch von dem bei der Zersetzung des Amalgams sich bildenden Quecksilberdampfe adhärierendes Gas von den mit einer Amalgamhaut behafteten Stellen mit fortgerissen, das beim Abkühlen der Folie in deren Oberfläche eindringt, infolgedessen muß beim Glühen mit größeren Stromstärken der lichtelektrische Effekt etwas ansteigen. Das bei 3,0 Amp. wieder, wenn auch schwach, auftretende Maximum bestätigt diese Annahme. Nunmehr wurde wieder flüssige Luft angesetzt, die Folie einmal 5 Minuten lang mit 3,65 Amp. geglüht und nach einigen Stunden eine weitere Meßreihe aufgenommen. In Fig. 8 ist dieselbe nicht mit eingezeichnet, da sie sich mit denen der Kurve 4 fast völlig deckt. Das Maximum und Minimum ist wieder verschwunden. Daraufhin wurde die Folie noch weiter entgast. Nach nochmaligen 2040 Glühungen mit 3,65 Amp. — also insgesamt bisher 6570 Glühungen — diese bedeuten, um mit den Veloschen Zahlen vergleichen zu können, $18^1/_4$ Stunden Dauerglühen — ergab sich Kurve 6, die fast horizontal verläuft. Der lichtelektrische Effekt beträgt nur 2,5—3 Skt. pro Sekunde. Mit einer Folie derselben Dimensionen aus dem gleichen Stück Platin wurde die maximale lichtelektrische Empfindlichkeit bestimmt, es ergaben sich 60 Skt. pro Sekunde, die erreicht wurden nach dreimaligem Glühen mit 3,65 Amp. von je einer Sekunde Dauer, so daß der lichtelektrische Strom der im vorstehenden untersuchten Folie als auf etwa $^1/_{20}$ herabgedrückt betrachtet werden kann.[1]) Von einer weiteren Entgasung und damit verbundener Verminderung der Lichtelektrizität wurde abgesehen, um ein vorzeitiges Durchbrennen der Folie zu vermeiden, da dieselbe noch in Wasserstoff und Sauerstoff untersucht werden sollte.

Man ersieht hieraus auch, daß man bei den Messungen Velos eigentlich keinen definierten Ausgangswert hat, auf den man die lichtelektrische Empfindlichkeit der einzelnen Stadien verschiedener Folien beziehen kann, da man nicht weiß, wie stark die Folie während den einzelnen Glühperioden der ersten Meßreihe bereits entgast wird.

Nunmehr wurde in die Zelle Sauerstoff eingeleitet bis zu einem Druck von 30 mm Hg. Die Folie blieb 14 Stunden darin stehen und wurde insgesamt 2000mal mit heller Weißglut darin geglüht. Nach Auspumpen des Sauerstoffs wurde die Folie wieder im Vakuum untersucht und eine vollständige Meßreihe aufgenommen. Kurve 7 in Fig. 8 zeigt den Verlauf. Das Minimum tritt nicht auf, an seiner Stelle erscheint ein Maximum, zu dessen Erklärung läßt sich annehmen, daß eine Reaktion stattgefunden hat zwischen den letzten noch vorhandenen Resten Sauerstoffs und dem im Platin enthaltenen Gas, das, wie die früheren Versuche bestätigten, durch das vorausgegangene Glühen in 2° an die Oberfläche diffundiert und es hat sich eine adhärierende Schicht vor der Folie ausgebildet, die erst beim Glühen mit höheren Stromstärken im Vakuum von der Oberfläche weggetrieben wird. Daß das

---

1) Daß dieser Schluß erlaubt ist, beweist die Tatsache, daß man bei gleich dimensionierten Folien desselben Metallstückes bei gleichen Glühstromstärken zwar verschiedene Anfangswerte für den lichtelektrischen Effekt, aber stets dieselben, höchstens um 3—5 Proz. unterschiedenen maximalen Werte erhält, wenn man durch einige wenige, sehr vorsichtig auszuführende, kurze Glühungen die adhärierende Gasschicht beseitigt (vgl. auch Lit. 13).

Maximum bereits bei einer Glühstromstärke von 2,5 Amp. erscheint und nicht wie bei der gasbeladenen (Luft und Wasserstoff) Folie bei 3,0 Amp. — d. h. bei einer Temperatur, die um etwa 125° niedriger ist, als die bei 3,0 Amp. — ist ebenfalls nicht ohne weiteres zu erklären. Weitere Untersuchungen, möglicherweise mit spektral zerlegtem Licht, könnten vielleicht Klärung der Frage bringen[1]), als auch die Tatsache erklären, daß dieses Maximum sich nicht zeigt (Fig. 7), wenn die Folie unter anderen Bedingungen in Sauerstoff geglüht wird. Hingewiesen sei aber darauf, daß auch in Fig. 8 (Kurve 7) der Anfangswert ebenso wie der Endwert sich ungefähr von derselben Größe zeigen (ersterer etwas kleiner) wie diejenigen der entgasten Folie. Diese geringe Abnahme der Lichtelektrizität steht im Einklang mit den früher geschilderten Versuchen (Fig. 5), allerdings war dort die Temperatur stets nur nahe dem Schmelzpunkt gewählt, d. h. es kann hier nur der Endwert (3,65 Amp.) zum Vergleich herangezogen werden.

Die Folie wurde weiterhin durch 1300 intermittierte Glühungen im Vakuum entgast. Die danach aufgenommene Meßreihe gibt Kurve 8. Sie verläuft ebenso wie Kurve 6, d. h. es ist die Entgasung in beiden Fällen etwa die gleiche, weder ein Minimum, noch ein Maximum treten auf.

Jetzt wurde Wasserstoff bis zu einem Druck von 30 mm Hg eingelassen und die Folie 1200mal darin mit heller Weißglut geglüht. Nachdem der Wasserstoff wieder ausgepumpt worden war, wurde die mit Wasserstoff beladene Folie untersucht. Die Ergebnisse der Meßreihe sind aus Kurve 9 ersichtlich. Deutlich tritt das Maximum bei 3,0 Amp. auf und der Endwert liegt erheblich höher als der der ent-

---

1) Es wäre zu entscheiden, ob es sich um einen reinen Temperatur- oder auch um einen selektiven Photoeffekt handelt, wie ihn z. B. R. Pohl und P. Pringsheim (40) und G. Wiedmann (39) am Kalium fanden. Beim Kalium sind zwei Maxima nachgewiesen, das eine bei $\lambda = 436\ \mu\mu$, das der Einwirkung des Wasserstoffs, das andere bei $\lambda = 313\ \mu\mu$, das der des Sauerstoffs zugeschrieben werden muß. Beseitigt man das durch Hinzulassen von Sauerstoff hervorgehobene Maximum ($\lambda = 313\ \mu\mu$) durch Entgasung des Metalls (Erwärmung in hohem Vakuum) wieder und führt nunmehr Wasserstoff zu, so tritt das „Wasserstoffmaximum" nicht, wie zu erwarten wäre, bei $\lambda = 436\ \mu\mu$ auf, sondern ein neues Maximum für $\lambda = 366\ \mu\mu$ ergibt sich.

gasten Folie, in völliger Übereinstimmung mit den früheren Resultaten.

Die bei allen Messungen gleichzeitig durchgeführte Bestimmung des elektrischen Leitungswiderstandes ergab für die einzelnen Zustände der Folie (frisch eingesetzt, entgast — beladen mit Sauerstoff bzw. Wasserstoff) die gleichen Resultate, wie bereits ermittelt (vgl. Fig. 5), so daß hier von einer Wiedergabe abgesehen werden kann.

§ 5. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

1. Mit der Entgasung von Platinfolien nimmt der lichtelektrische Effekt ab und der elektrische Leitungswiderstand zu; diese Tatsachen stehen im Einklang mit der Vorstellung, daß beide Effekte Funktionen der in der Folie enthaltenen freien Elektronen sind, deren Anzahl mit abnehmendem Gasgehalt geringer wird.

2. Durch Glühen in Sauerstoff wird der lichtelektrische Strom wenig beeinflußt (er nimmt im allgemeinen etwas ab), während der Widerstand zunimmt. Daran anschließendes weiteres Glühen der Folie im Vakuum setzt den photoelektrischen Strom herab und erhöht den Widerstand. Eine Erklärung für diese Erscheinung wird gegeben.

3. Beladen der Folie mit Wasserstoff erhöht den lichtelektrischen Effekt stark, letzterer geht weit über den maximalen Wert einer frisch eingesetzten Folie hinaus. Gleichzeitig nimmt der Widerstand erheblich ab. Die durch die Okklusion des Wasserstoffs eintretende Vermehrung der freien Elektronen in der Folie erklärt den Verlauf beider Effekte.

4. Die Versuche Velos (3) wurden wiederholt. Dabei zeigte sich, daß dieser gar nicht „völlig entgaste“ Folien auf dem von ihm eingeschlagenen Weg erhalten konnte. Seine Kritik der Arbeiten von W. Hallwachs, sowie M. Sende und H. Simon wird damit hinfällig. Durch Versuche wurde erwiesen, daß die experimentellen Ergebnisse Velos nicht in der von ihm vorgenommenen Weise gedeutet werden können. Der lichtelektrische Effekt ist in der von Velo gegebenen Größenordnung nicht ein reiner Metalleffekt, sondern das im Metall gelöste Gas — das Gasmetall — ist der Hauptträger, dessen Beseitigung den Effekt herabsetzt. Das sich bei etwa

300—400° C ergebende Minimum der lichtelektrischen Empfindlichkeit wird auf der Folie vorgelagerte Quecksilberdämpfe zurückgeführt, die in der Zelle vorhanden sind bzw. aus den Amalgamen entbunden werden. Beim Abkühlen der Folie lagern sich dieselben an und vor dieselbe und setzen den photoelektrischen Strom herab.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Hallwachs und seinem Nachfolger, Hrn. Prof. Dr. H. Dember meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Anregung und das unterstützende Interesse, mit dem sie an dem Fortschreiten der Arbeit teilgenommen haben.

Dresden, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, Januar 1924.

Literaturverzeichnis.

1) **W. Hallwachs**, Handb. d. Rad. Bd. III. Akad. Verl.-Ges. 1916.

2) **L. A. Velo**, Phys. Rev. S. 251. Oktober 1918.

3) **L. A. Velo**, Phil. Mag. (6) 45. Nr. 267. S. 593. March 1923.

4) **A. G. Shenstone**, Phil. Mag. (6) 41. Nr. 246. S. 916. 1921.

5) **A. G. Shenstone**, Phil. Mag. S. 918. Mai 1923; Phil. Mag. (6) 42. Nr. 250. S. 596. 1921.

6) **J. Franck**, Ztschr. f. Phys. 9. S. 259. 1922.

7) **P. Beckmann**, Ann. d. Phys. 46. S. 481—502. 1915.

8) **F. Stumpf**, D. Phys. Ges. 16. S. 989. 1914.

9) **W. Hüttemann**, Ann. d. Phys. 52. S. 816. 1923.

10) **R. Suhrmann**, Ztschr. f. Phys. 13. S. 117. 1923.

11) **P. W. Bridgman**, Phys. Rev. 17. S. 161—194. 1921.

12) **H. Dember**, Ann. d. Phys. (4) 30. S. 137. 1909.

13) **M. Sende u. H. Simon**, Ann. d. Phys. 65. S. 697. 1921.

14) **R. Suhrmann**, Ztschr. f. Phys. 19. S. 1. 1923.

15) **D. Ulrey**, Phys. Rev. 14. S. 160. 1919.

16) **E. B. Maxted**, Journ. Chem. Soc. 117. S. 1280. 1920.

17) **H. Freundlich u. H. Kaempfer**, Ztschr. f. Phys. Chem. 90. S. 681. 1915.

18) **G. Szivessy**, Ann. d. Phys. 23. S. 963. 1907.

19) **Joh. Korselt**, Die variablen Absättigungselemente der Atome. Verl. Verein. Druckereien, Zittau 1919, P. Gutte.

20) **M. v. Pirani u. A. R. Meyer**, Ztschr. f. Elektrochemie S. 444. 1910.

21) **L. R. Koller**, Phys. Rev. (2) 18. S. 221—235. 1921.

22) **G. Tammann u. H. Schönert**, Ztschr. f. anorg. Chemie 122. S. 27—43. 1922.

23) A. **Sieverts** u. E. **Jurisch**, Ztschr. f. Phys. Chem. 44. S. 2394 bis 2404. 1911.

24) A. **Partzsch** u. W. **Hallwachs**, Ann. d. Phys. 41. S. 247. 1913.

25) Fr. **Rother**, S. A. Leipz. Ber. math. phys. Kl. 64. S. 5—12. 1912.

26) A. **Sieverts**, Ztschr. f. Elektrochem. 16. S. 707—713. 1910.

27) A. **Sieverts**, Ztschr. f. Phys. Chem. 60. S. 129. 1907.

28) G. **Wiedmann**, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 19. Bd. 2. S. 112.

29) L. L. **Lockrow**, Phys. Rev. (2) 19. S. 97—113. 1922.

30) F. **Krüger** u. N. **Ehmer**, Ztschr. f. Phys. 14. S. 1—5. 1923.

31) H. **Eichler**, Ztschr. f. wiss. Phot. 16. S. 10—32 u. 60—68. 1916.

32) A. **Werner**, Uppsala Univ. Arskrift 1914.

33) W. **Frese**, Ztschr. f. wiss. Phot. 21. S. 37—44. 1921.

34) R. **Dümpelmann** u. W. **Hein**, Ztschr. f. Phys. 22. S. 368. 1924.

35) R. **Suhrmann**, Ann. d. Phys. 67. S. 43. 1922.

36) G. **Wiedmann** u. H. **Hallwachs**, Verh. d. D. Phys. Ges. S. 105. 1914.

37) W. **Hallwachs**, Phys. Ztschr. S. 571. 1920.

38) G. **Belloc**, Rev. gen. des sciences pure et appl. 30. S. 181. 1919.

39) G. **Wiedmann**, Verh. d. D. Phys. Ges. 17. S. 343. 1915.

40) R. **Pohl** u. P. **Pringsheim**, Verh. d. D. Phys. Ges. 17. S. 336. 1914.

41) F. W. **Reynolds**, Phys. Rev. (2) 23. 1924.

42) **Wilson** u. **Richardson**, Marx, Handb. d. Radiologie, Bd. IV. S. 492ff.

43) F. **Credner**, Ztschr. f. Phys. Chem. 82. S. 457. 1913.

44) G. **Tammann**, Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl. S. 125. Leipzig 1921.

(Eingegangen 17. Juni 1925.)

5. *Struktur des Ni-Spektrums, II;*

von Karl Bechert.

In einer ausführlichen Arbeit[1]) ist bereits über das Ni-Bogenspektrum berichtet worden; es wurden Triplett- und Singuletterme nachgewiesen. Die vorliegende Note soll die bisher veröffentlichten Resultate vervollständigen und einige allgemeinere Bemerkungen bringen.

§ 1. Termtabelle, Auswahlregeln.

Zuerst vereinigen wir alle in vorliegender Arbeit angegebenen Energiestufen des Ni-Spektrums in einer Termtabelle. Die Anordnung ist dieselbe wie in der vorigen Arbeit: Die Termwerte sind vom tiefsten Niveau ausgezählt, dem wir den Wert 0 cm^{-1} zuschreiben. Singulett-, Triplett-, Quintettsystem sind durch Verwendung großer lateinischer, kleiner lateinischer und kleiner griechischer Lettern kenntlich gemacht[2]); der untere Index ist Sommerfelds innere Quantenzahl; obere Indices dienen zur Unterscheidung von Termen gleichen Azimutalquantums[3]), die derselben Multiplizität angehören.

Man sieht, daß alle hier zusammengestellten Terme verkehrt sind, ebenso wie die früher angegebenen. Die letzte Spalte von Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Termkombinationen. Es finden sich darunter außer den Sprüngen um 1; 0, 2 im Azimutalquantum auch zweimal Übergänge $\Delta k = 3$; wir meinen die Multipletts $p^1 g^1$ und $p^1 \gamma^1$. Wir kommen so

---

[1]) Vgl. K. Bechert u. L. A. Sommer, Ann. d. Phys. 77. S. 351. 1925 und eine vorläufige Mitteilung in der Bayr. Akad. 7. Februar 1925.

[2]) Die von Russell und Saunders vorgeschlagene Bezeichnungsweise (vgl. Astr. Journ. 61. S. 64. 1925) wäre vorzuziehen; doch müssen wir hier an der alten Schreibart festhalten, da wir dieselbe auch im ersten Teil der Ni-Arbeit angewandt haben.

[3]) Die Zahlen, die wir im Text Azimutalquanten nennen, sind im Sinne Heisenbergs (vgl. Zeitschr. f. Phys. 32. S. 841. 1925) l-Werte.

Tabelle 1.

Termsymbol	Termwert in cm⁻¹	Aufspaltungen		Kombinierende Terme
δ_4^1	25753,57	912,40		$D^1, d^1, d^3, d^5, f^1, f^3, \varphi^1$
δ_3^1	26665,97	748,95		$D^1, F^1, p^1, d^1, d^3, f^1, f^3, \varphi^1$
γ_6^1	27260,96		319,52	
δ_2^1	27414,92	528,66		
γ_5^1	27580,48		487,70	
δ_1^1	27943,58	269,52		
γ_4^1	28068,18		509,92	
δ_0^1	28213,10			
Φ_5^1	28541,94	199,49		f^1, f^3, φ^1
γ_3^1	28578,10		435,18	
Φ_4^1	28741,43			
γ_2^1	29013,28			
g_5^1	30922,61	57,09		$D^1, D^3, F^1, p^1, d^1, d^3, f^1, f^3, \varphi^1$
g_4^1	30979,70	806,43		
g_3^1	31786,13			
G_4^1	33590,12			$F^1, d^1, d^3, f^1, f^3, \varphi^1$
φ_5^1	48466,52	619,42		$P^1, D^1, D^3, F^1, G^1, p^1, d^1, d^3, f^1, f^{1a},$ $f^3, g^1, \delta^1, \Phi^1, \gamma^1$
φ_4^1	49085,94	691,57		
P_1^1	49171,96			$P^1, D^1, D^3, d^1, d^3, f^1, f^3$
d_3^3	49271,35		56,59	$P^1, D^1, D^3, F^1, F^3, G^1, p^1, d^1, d^3, f^1,$ f^{1a}, f^3, δ^1
d_2^3	49327,94			
φ_3^1	49777,51	568,89		
φ_2^1	50346,40	398,17		
f_4^3	50466,08		839,94	$P^1, D^1, D^3, F^1, F^3, G^1, p^1, d^1, d^3, f^1,$ $f^{1a}, f^3, g^1, \delta^1, \Phi^1, \gamma^1$
φ_1^1	50744,57			
f_3^3	51306,02		734,44	
f_2^3	52040,46			

zu der Form der Auswahlregel für k, wie sie schon gelegentlich der Analyse des Co-Spektrums[1]) veröffentlicht worden ist (unter Bezugnahme auf eben diese Gruppen des Ni):

„Für Kombinationen zwischen zwei ‚gestrichenen' oder zwei ‚ungestrichenen' Termen sind ungerade k-Sprünge ($\Delta k = 1, 3 \ldots$) erlaubt, für Kombinationen zwischen je einem ‚gestrichenen' und einem ‚ungestrichenen' Term finden sich nur gerade k-Sprünge ($\Delta k = 0, 2 \ldots$). Dabei sind die Übergänge mit kleinen k-Änderungen offenbar wahrscheinlicher als solche mit relativ großen k-Sprüngen; denn die $\Delta k = 0$-Kombinationen sind im Durchschnitt viel intensiver als diejenigen mit $\Delta k = 2$; gleiches gilt für das Intensitätsverhältnis von $\Delta k = 1$ und $\Delta k = 3$. Änderungen im Azimutalquantum, die der angegebenen Regel widersprechen, sind verboten."

Weiterhin folgt aus Tabelle 1, daß Ni neben Singulett-Triplett- und Triplett-Quintett-Multipletts auch *Singulett-Quintett-Interkombinationen* besitzt. Nach **Landé**[2]) sind Multipletts der letzten Art nicht zu erwarten; wir werden bei den Multiplettbeispielen die Gründe angeben, weshalb wir glauben, an der Realität solcher Gruppen festhalten zu sollen.

Dagegen sei hervorgehoben, daß die Auswahlregel für die innere Quantenzahl j sich als streng gültig erwiesen hat; in diesem Sinne verbotene Linien sind nicht gefunden worden und nur in den seltensten Fällen sind Linien, die erwartet werden sollten[3]), in den bisherigen Messungen nicht verzeichnet.

Die Terme d^3 und $\bar{\varphi}^1$ konnten noch nicht vervollständigt werden.

§ 2. Multipletts im Quintett- und Triplettsystem.

Wir geben im folgenden einige typische Multiplettbeispiele. Der Literaturnachweis über die benutzten Wellenlängenmessungen usw. findet sich in der ersten Arbeit. In den Multiplettschematen stehen die aufs Vakuum reduzierten Wellenzahlen innerhalb des Schemas, an den Rand schreiben wir di inneren Quanten, die Termsymbole und die Aufspaltungen i der gleichen Weise wie früher. (Wellenlängen, Intensitäte und Temperaturklasse sind in Tabelle 2 verzeichnet.)

---

[1]) Vgl. **K. Bechert** u. **M. A. Catalán**, Zeitschr. f. Phys. **32**. S. 336. 1925.

[2]) **A. Landé**, Zeitschr. f. Phys. **15**. S. 191. 1923.

[3]) Natürlich abgesehen von Kombinationen, die an sich wenig wahrscheinlich sind.

I. Quintettsystem.

Wir geben zwei Kombinationen, die einen Term ge meinsam haben (φ^1):

	j	δ^1: 0	1	2	3	
	$\Delta\nu$		269,6	528,68	748,93	912,41
	1	22531,56	22801,04	23329,6 1)		
	398,12					
	2		22402,89	22931,52	23680,44	
	568,80					
φ^1	3			22362,71	23111,66	2402
	691,64					
	4				22420,02	2383
	619,51					
	5					2271

	j	γ^1: 2	3	4	5	
	$\Delta\nu$		435,18	509,91	487,70	319,52
	1	21731,34				
	398,10					
	2	21333,24	21768,42			
	568,82					
φ^1	3	20764,42	21199,60	21709,49		
	691,64					
	4		20507,94	21017,88	21505,61	
	619,47					
	5			20398,44	20886,11	2120

Der beiden Multipletts gemeinsame φ^1-Term liegt höher als die beiden anderen (δ^1, γ^1); alle Linien sind erst bei hoher Temperatur in voller Stärke entwickelt, wie es der Lage der kombinierenden Terme entspricht (vgl. Niveauschema); im gewöhnlichen Bogen gehören die Diagonallinien beider Multipletts zu den intensivsten des ganzen in Betracht kom-

---

1) Die Linie ist berechnet.

menden Spektralbereiches. λ 4714,416 ν_{vac} 21205,63 ist „Restlinie“.[1])

Intervallregel:

δ^1 theoretisch (nach **Landé**[2]) 4:3:2:1 beobachtet: 3,7:3:2,1:1,1
φ^1 5:4:3:2 3,6:4:3,3:2,3
γ^1 6:5:4:3 3,2:3,8:4:3,4

Wie man sieht, ist die Intervallregel nur für δ^1 gut erfüllt; auffällig ist bei φ^1 und γ^1 das Abnehmen der theoretisch größten Aufspaltungen. An der Realität der beiden Multipletts kann kein Zweifel bestehen, da das gleiche Temperaturverhalten aller Linien ihre Zusammengehörigkeit beweist. Außerdem sind Terme mit genau gültiger Intervallproportion im Ni ohnehin selten.

II. Triplettsystem.

Trotzdem der Grundterm des Ni-Spektrums ein f-Term ist, also relativ hohes Azimutalquantum hat, finden sich Terme mit $k > 4$ selten. Wir bringen im folgenden einige Kombinationen eines Triplett-g-Terms (g^1), an erster Stelle $f^1\,g^1$:

	j		f^1				
			2		3		4
		$\Delta\nu$		884,40		1332,12	
g^1	3		29569,61		30454,01		31786,09
		806,43					
	4				29647,55		30979,70
		57,09					
	5						30922,61

Die Intensitätsverteilung zeigt ein starkes Überwiegen der Diagonale gegenüber den Satelliten erster und zweiter Ordnung, wie es für Kombinationen von hoher azimutaler Quantenzahl zu erwarten ist.[3])

Das korrespondierende Multiplett $d^1\,g^1$ ist eine Kombination vom Typus $\Delta k = 2$.

---

[1]) A. **de Gramont**, C. R. 171. S. 1106. 1920.

[2]) A. **Landé**, Ztschr. f. Phys. 15. S. 189. 1923.

[3]) Vgl. A. **Sommerfeld**, „Atombau“, 4. Aufl., S. 653.

	j		d^1	
		1	2	3
	$\Delta\nu$	833,3	675,05	
g^1	3		30906,26	31581,31
	805,92			
	4			30775,39
	57,0			
	5			

Die Linien $d_1^{\,1} g_3^{\,1}$ und $d_3^{\,1} g_5^{\,1}$ treten nicht auf gemäß dem Auswahlprinzip der inneren Quanten; für λ 3248,43 liegt nur eine Beobachtung von Exner-Haschek vor, die nicht sehr genau ist, so daß die zugehörige Aufspaltung des g^1-Terms ebenfalls mit einem kleinen Fehler behaftet ist.

Von den übrigen g^1-Kombinationen erwähnen wir noch das Multiplett $g^1 f^2$:

	j		g^1	
		3	4	5
	$\Delta\nu$	806,62	56,97	
f^2	2	20254,31		
	734,61			
	3	19519,70	20326,32	
	840,02			
	4	18679,7[1]	19486,30	19543,27

Auch der hochliegende f^2-Term kehrt in einer Reihe von Kombinationen wieder, die wir hier aber nicht ausführlich anschreiben wollen; man möge dieselben in der Wellenlängentabelle nachlesen.

§ 3. Interkombinationen.

Wie aus dem Niveauschema (vgl. unten) ersichtlich ist, liegt der erste Satz von Quintettermen δ^1, $\bar{\varphi}^1$, γ^1 den tiefsten Termen am nächsten. Es müssen also die Multipletts $f^1\delta^1$, $d^1\delta^1$, $f^1\bar{\varphi}^1$, ... $d^1\gamma^1$, da sie am frühesten angeregt werden, die temperaturbeständigsten aller Ni-Kombinationen sein. In der Tat gehören alle nach King besonders beständigen Linien den erwähnten Gruppen an. In Absorption wurde keine der Linien beobachtet; da wegen der kleinen Dispersion des Quarz-

---

1) Berechnet.

spektrographen in diesem Bereich nur starke Linien beobachtet werden können, ist ihr Fehlen auch nicht überraschend.

Von $f^1\,\delta^1$ sind nur die zwei stärksten Linien vorhanden:

λ 3749,042, ν_{vac} 26665,96, $f_4^{\,1} - \delta_3^{\,1}$ Temperaturkl. I.
λ 3832,865, ν_{vac} 26082,76, $f_3^{\,1} - \delta_2^{\,1}$ „ I.

Hingegen ist $d^1\,\delta^1$ ziemlich vollständig:

	j	$\Delta\nu$	d^1 1	833,47	2	675,0	3
δ^1	0		26499,96				
		269,68					
	1		26230,28		27063,75		
		528,43					
	2		25701,85		26535,1[1]		27209,77
		748,58					
	3				25786,2[1]		26461,19
		912,40					
	4						25548,79

λ 3674,105, ν_{vac} 27209,77 wird von King als enges Dublett angegeben und ist in unserer Linienordnung auch zweifach eingeordnet (vgl. Tab. 2 der ersten Arbeit); die gemessene Wellenlänge ist also nur ein Mittelwert aus zwei Linien, woraus sich der zu kleine Wert der Aufspaltung $\delta_3^{\,1} - \delta_2^{\,1}$ in diesem Multiplett zwanglos erklärt.

f^1 gibt mit γ^1 das folgende Multiplett:

	j	$\Delta\nu$	f^1 2	884,37	3	1332,24	4
γ^1	2		26796,72		27681,1[1]		
		435,14					
	3		26361,58		27245,95		28578,2[1]
		510,06					
	4				26735,89		28068,13
		487,71					
	5						27580,42
		319,5					
	6						

---

1) Berechnet.

Bemerkenswert ist die Gruppe $d^1\gamma^1$:

			d^1				
	j		1		2		4
		$\Delta\nu$		883,26		675,0	
γ^1	2		27300,18		28183,43		28858,4 [1]
		485,21					
	3				27698,22		28378,22
		509,92					
	4						27868,30
		487,7					
	5						
		319,5					
	6						

Wir haben hier gleichzeitig mit der Änderung der Multiplizität einen Sprung in k um 2.

Eines der sonderbarsten Liniengebilde des Ni-Spektrums ist $p^1\gamma^1$; es besteht theoretisch nur aus 3 Linien, da alle anderen j-Übergänge verboten sind. Die Gruppe bestätigt unsere Auswahlregel für k.

			p^1				
	j		0		1		2
		$\Delta\nu$		283,3		124,2	
γ^1	2				13278,9 [1]		13403,08
		484,88					
	3						12918,20
		509,9					
	4						
		487,7					
	5						
		319,5					
	6						

Auch unter den Linien hoher Temperaturklasse finden sich viele Triplett-Quintett-Kombinationen; so kombiniert der hochliegende Quintetterm φ^1 mit d^1, d^2, f^1, f^{1a}, f^2, g^1, sogar $p^1\varphi^1$ ist vorhanden.

---

[1] Berechnet.

Als Beispiel möge $f^1 \varphi^1$ dienen.

j	$\Delta\nu$	f^1 2		f^1 3		f^1 4
	$\Delta\nu$		330,39		748,37	
φ^1 1		20581,47				
	398,25					
2		20183,22		20513,62		
	568,90					
3		19614,34		19944,71		20693,09
	691,64					
4				10253,08		20001,44
	619,53					
5						19381,91

Ebenso kombinieren auch umgekehrt hochliegende Triplettterme mit den tieferen Quintettniveaus ϑ^1, $\bar{\varphi}^1$, γ^1.

Von den Interkombinationen zwischen Triplett- und Singulettsystem wollen wir nur $D^1 g^1$ anmerken; das „Multiplett" besteht nur aus einer einzigen Linie, die anderen Übergänge sind nach der Auswahlregel für j verboten und tatsächlich nicht beobachtet.[1]

j	$\Delta\nu$	D^1 2
g^1 3		28376,20
	306,4	
4		
	57,1	
5		

Wir wenden uns nunmehr den merkwürdigen Singulett-Quintett-Multipletts zu; alle Kombinationen dieser Art sind erwartungsgemäß schwach, in manchen Fällen ist überhaupt nur eine Linie gemessen.

---

[1] Es möge erwähnt werden, daß ebenso wie in der obigen Kombination natürlich in allen anderen des Ni-Spektrums die fehlenden Linien berechnet wurden, da ja erst aus dem Ausfallen gewisser Linien die gesamte Anordnung der j-Werte des Spektrums gefunden wurde.

Am leichtesten kann $D^1\delta^1$ angeregt werden:

	j		D^1
		$\Delta\nu$	2
δ^1	0		
		269,5	
	1		24533,62
		528,69	
	2		24004,93
		749,04	
	3		23255,89
		912,4	
	4		

Auch eine $D\gamma$-Gruppe konnte aufgefunden werden; e gibt also unter den an sich schon sonderbaren Singulett-Quintett-Kombinationen auch noch Übergänge mit $\Delta k = 2$.

	j		D^1
		$\Delta\nu$	2
γ^1	2		25603,3 1)
		435,2	
	3		25168,12
		509,9	
	4		
		487,7	
	5		
		319,5	
	6		

In gleicher Weise wie δ^1 und γ^1 kombiniert der hochliegende φ^1-Term mit Einfachtermen; vertreten sind $P\varphi$, $D\varphi$, $F\varphi$ und $G\varphi$.

Trotzdem die zuletzt betrachtete Art von Interkombina tionen bisher noch in keinem Spektrum gefunden worden ist, möchten wir sie doch als gesichert ansehen. Betrachten wi z. B. die eben erwähnte Kombination $D^1\gamma^1$. Daß D^1 als Si guletterm gedeutet werden muß, haben wir schon in der erste Arbeit ausführlich dargelegt. Die inneren Quanten sin ihrem Absolutwert nach festgelegt durch das mehrmalige Au fallen von 0 → 0-Übergängen; die j-Ordnung wird wiederu gestützt durch das Auftreten der stärksten Linien in de Multipletts an den Stellen größter innerer Quanten (z. B. sind

---

1) Berechnet.

n $\gamma^1 \varphi^1$ und $\delta^1 \varphi^1$ die Diagonallinien am intensivsten mit der Hauptlinie beim Übergang zwischen den höchsten j-Werten). Eine weitere, wenn auch nicht sehr beweiskräftige Bestätigung ler j-Werte im allgemeinen sehen wir in der Gültigkeit der ntervallregel für δ^1. Außerdem haben wir bereits oben be-ont, daß die Linien der Quintettkombinationen nach ihrem Temperaturverhalten eine deutliche Zusammengehörigkeit zeigen; chließlich werden wir uns weiter unten überzeugen, daß die ^{1}, $\bar{\varphi}^1$, γ^1 entsprechenden Terme des Fe- und Co-Spektrums n derselben Stelle wie im Niveauschema des Ni liegen, so aß wir die Quintetterme als vollständig sicher ansehen nüssen.[1])

§ 4. Niveauschema von Ni, Vergleich mit Fe und Co.

Zur besseren Übersicht über die gegenseitige Lage der erme zeichnen wir uns alle Energiestufen des Ni-Spektrums n einem Niveauschema auf (Fig. 1). Auf den vertikalen Ge-aden sind der Größe nach die *s*-, *p*-, *d*-, *f*-, *g*-Terme auf-etragen; Singulett-, Triplett- und Quintetterme sind durch die eichen ○, ●, ⊕ kenntlich gemacht. Die Komplexstruktur er einzelnen Terme lassen wir außer acht und tragen nur die iveaus mit den höchsten inneren Quanten ein. Um die er-taunlich regelmäßige Lagerung der höheren Termgruppen ervortreten zu lassen, haben wir die unserer Meinung nach usammengehörigen Terme durch gestrichelte Geraden ver-unden. So liegen δ^1, $\bar{\varphi}^1$, γ^1 einerseits und $\bar{p}^1$, d^1, f^1 anderer-eits ungefähr gleich hoch, dann folgen P^1, D^1, F^1 usw. Be-erkenswert ist, daß sich die einzelnen Multiplizitäten dabei eutlich zusammenschließen; es entsteht so ein Alternieren er Vielfachheiten: die erste Reihe stellt das Quintettsystem, ierauf folgen Tripletterme, dann Singuletterme, dann wieder ripletterme und in ihrem Gefolge nochmals Singulettsystem, en Abschluß dieser Gruppe bildet ein Triplett-f-Term (f^2). hnliches gilt für den höchstliegenden Satz von Termen. Um ie Übersicht zu erleichtern, haben wir durch Klammern am

---

[1]) Für eine Linie von $\phi^1 \varphi^1$ ist ein durchaus eindeutiger Zeeman-ekt gemessen (vgl. Tabelle der Zeemaneffekte am Ende der Arbeit), daß aus den obigen Gründen auch von der Kombination des φ^1-Terms it γ^1 auf die richtige Deutung von γ^1 geschlossen werden kann.

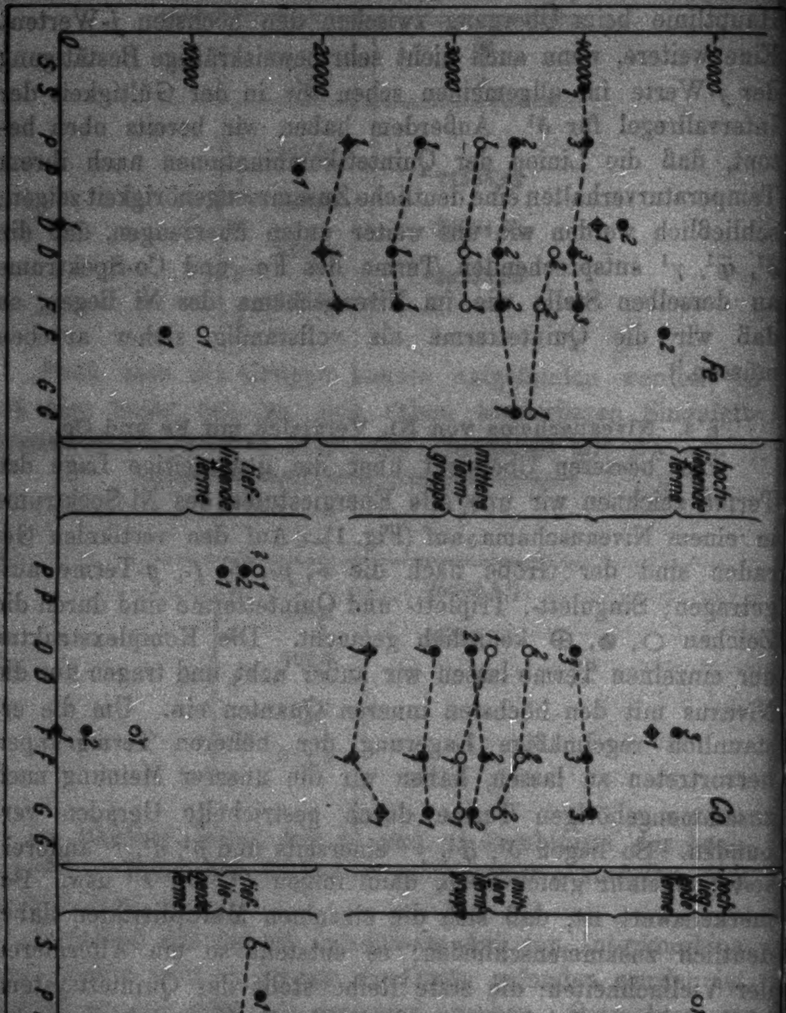

0
10000
20000
30000
40000
50000
S S P P D D F F G G
Fe
Co
Ni
tiefliegende Terme
mittlere Termgruppe
hochliegende Terme

Fig. 1.

Rand der Zeichnung den ungefähren Bereich der tiefliegenden, mittleren und hochliegenden Termgruppen angedeutet; der Term f^3 fällt aber dabei leider (in der Zeichnung) in das Gebiet hochliegender Terme, obwohl er noch zu den mittleren gehört (sonstige Unzuträglichkeiten kommen in der Figur bei dieser Zuordnung nicht vor, auch nicht in den unten besprochenen Schematen von Fe und Co). Nummern an den Termen in der Zeichnung weisen auf die Termnumerierung hin, wie sie in dieser Arbeit angewandt wird. Die höchste Multiplizität ist mit den drei Termen $\delta^1, \bar{\varphi}^1, \gamma^1$ am weitesten gegen die tiefliegenden Terme vorgeschoben; dies hat zur Folge, daß die mit geringstem Energieaufwand anzuregenden Linien Interkombinationen sind, wie bereits oben erwähnt; doch besitzt das Ni-Spektrum ebensowenig wie die meisten komplizierten Spektren eine Resonanzlinie, da dem Atom vom δ^1-Zustand aus nicht einer, sondern mehrere Übergänge in metastabile Zustände offenstehen (z. B. nach p^1, d^1, auch nach den Singulettermen $D^1, \ldots$ sind Kombinationen möglich und tatsächlich vorhanden). Die Anregungsspannung, die dem am leichtesten zu erregenden Multiplett $f^1 \delta^1$ entspricht, beträgt rund 3,2 Volt.

Wir wollen nunmehr das Niveauschema des Ni mit dem von Fe[1]) und Co[2]) vergleichen. Die Ähnlichkeit in der Anordnung der höheren Termgruppen ist verblüffend, alle Bemerkungen, die wir oben zum Ni-Schema gemacht haben, können wir ohne weiteres auf Co und Fe übertragen.[3]) Außerdem finden wir in den höchsten Termgruppen bei Fe einen (Septett-) δ-Term gewissermaßen als Gegenstück zum d-Grundterm des Spektrums, bei Co und Ni je einen φ-Term (Sextett bei Co, Quintett bei Ni), entsprechend den f-Grundtermen. Wir sehen, daß die als verwickelt verrufenen Spektren der Fe-Triade, niveaumäßig betrachtet, zu den regelmäßigsten aller

---

1) Nach dem Fe-Schema in A. **Sommerfelds** „Atombau", 4. Aufl., S. 700.

2) Nach K. **Bechert** u. M. A. **Catalán**, a. a. O.

3) Zu den Figuren selbst ist zu sagen, daß wir entsprechend wie oben die höchste Vielfachheit immer mit ⊕, die nächste niedere mit ● und die tiefste mit ○ bezeichnet haben (⊕ bedeutet also bei Fe Septett-, bei Co Sextett- und bei Ni Quintetterme usw.).

bekannten Spektren gehören. Es ist möglich, daß die spektralen Übereinstimmungen zwischen Fe, Co und Ni auf Rechnung der nahen chemischen Verwandtschaft der 3 Elemente zu setzen sind, doch darf nicht übersehen werden, daß für die tiefsten Terme keine ins Auge fallende Analogie besteht.[1]) Die einander entsprechenden Termgruppen der 3 Spektren haben in der Reihenfolge Fe, Co, Ni (im wesentlichen) schwach anwachsende Termwerte, so daß wir wohl auch auf ein analoges geringes Zunehmen der Ionisationsspannungen von Fe bis Ni schließen dürfen.

Was die feinere Struktur der Terme angeht, so fällt vor allem auf, daß sämtliche Terme in den Bogenspektren (und wahrscheinlich auch in den Funkenspektren) der Fe-Triade verkehrt sind. Um so merkwürdiger ist der plötzliche Übergang zu regelrechten Termen im Cu-Spektrum.[2]) Mit dem Erscheinen verkehrter Terme auch in der Grundbahn der Atome sind notwendig große ganzzahlige Magnetonenwerte verbunden, so haben wir bei Fe 6 **Bohrsche** Magnetonen als Atommoment, bei Co ebenfalls 6 und bei Ni 5.

Die Aufspaltungen der Terme nehmen von Fe bis Ni ungewöhnlich rasch zu; wir kommen von $\Delta\nu \sim 300\ \mathrm{cm}^{-1}$ bei Eisen über $\Delta\nu \sim 600\ \mathrm{cm}^{-1}$ bei Kobalt bis zu $\Delta\nu \sim 900\ \mathrm{cm}^{-1}$ bei Nickel. Hand in Hand damit geht eine starke Verschlechterung der Intervallproportionen; Ni zeigt nur in den seltensten Fällen die theoretischen Aufspaltungsverhältnisse.

§ 5. k- und l-Werte.

F. **Hund**[3]) hat in einer wichtigen Arbeit versucht, auf Grund der von **Heisenberg**[4]) gegebenen Systematik, zu den empirisch gefundenen l-Werten die zugehörigen Elektronenanordnungen aufzustellen. Wir wollen seine Angaben, so weit sie Ni angehen, kurz wiederholen und etwas zu erweitern suchen.

---

[1]) Allgemein stimmt das Ni-Niveauschema, was die Lage der Terme angeht, auffallend gut mit dem des Vanadiums überein, wie M. A. **Catalán** bemerkt hat (Bayr. Akad., 7. Februar 1925).

[2]) In einer neueren Arbeit im Phil. Mag. 49. S. 951. 1925 weist A. **Shenstone** auch einige verkehrte Terme im Cu-Spektrum nach.

[3]) F. **Hund**, Ztschr. f. Phys. (im Erscheinen).

[4]) W. **Heisenberg**, a. a. O.

Die tiefsten Terme des Ni-Spektrums erhält man nach Hund aus den Anordnungen $k = {}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$ und $k = 2$mal ${}^1/_2$, 7mal ${}^5/_2$ des Ni$^+$, wobei jedesmal nur die tiefsten Terme dieser Ni$^+$-Konfigurationen zur Berechnung der tiefsten Ni-Terme herangezogen werden. Wir betrachten also mit Hund zuerst nur die aus den Ni$^+$-Termen ${}^4F$, ${}^4P$, ${}^2F$, ${}^2P$ (zu $k = {}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$ gehörig) und ${}^4P$, ${}^4F$ (zu $k = 2$mal ${}^1/_2$, 7mal ${}^5/_2$ gehörig) verzweigten Ni-Terme und erhalten:

Ni$^+$		Ni		
k	Term	k	Term	Bezeichnung (in dieser Arbeit)
${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$	${}^4F$	2mal ${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$	${}^3F$	f^1
		${}^1/_2$, 9mal ${}^5/_2$	${}^3D$	d^1
${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$	${}^4P$	2mal ${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$	${}^3P$	p^1
${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$	${}^4F$	${}^1/_2$, 9mal ${}^5/_2$	${}^1D$	D^1

${}^2P$ (${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$) und ${}^4P$, ${}^4F$ (2mal ${}^1/_2$, 7mal ${}^5/_2$) geben keine von den angeschriebenen verschiedenen Terme. Nehmen wir jetzt noch die aus ${}^2S$, ${}^2D$, ${}^2G$ (${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$) entstehenden Terme hinzu, so bekommen wir[1]):

Ni$^+$		Ni		
k	Term	k	Term	Bezeichnung
${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$	${}^2S$	2mal ${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$	${}^1S$	S^1
${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$	${}^2D$	2mal ${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$	${}^1D$	D^2
${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$	${}^2G$	2mal ${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$	${}^1G$	fehlt

Die höher gelegenen Termgruppen lassen sich vielleicht durch Verzweigung aus ${}^4F$, ${}^2F$ (${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$) und ${}^2D$ (9mal ${}^5/_2$) deuten:

Ni$^+$		Ni		
k	Term	k	Term	Bezeichnung
${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$	${}^2F$	${}^1/_2$, 8mal ${}^5/_2$, ${}^3/_2$	${}^3D$	d^2
			${}^3F$	f^2
			${}^3G$	g^1
			${}^1D$	D^3
			${}^1F$	F^2
			${}^1G$	G^1

---

[1]) Die im Text gegebene Deutung von S^1 und D^2 verdankt Verfasser einer freundlichen Mitteilung von Hrn. G. Wentzel.

(Fortsetzung.)

Ni⁺		Ni		
k	Term	k	Term	Bezeichnung
$^1/_2$, 8 mal $^5/_2$	${}^4F$	$^1/_2$, 8 mal $^5/_2$, $^3/_2$	${}^5D$ ${}^5F$ ${}^5G$	δ^1 φ^1 γ^1
9 mal $^5/_2$	${}^2D$	9 mal $^5/_2$, $^3/_2$	${}^3P$ ${}^3D$ ${}^3F$ ${}^1P$ ${}^1D$ ${}^1F$	$\bar{p}^1$ d^1 $\bar{f}^1$ $\bar{P}^3$ D^1 $\bar{F}^1$

Den Term f^{1a} können wir nicht erklären. f^3 bildet mit den in der Nähe liegenden Niveaus vermutlich das nächste Serienglied zu $\bar{p}^1$, d^1, $\bar{f}^1$, $\bar{P}^1$ ... Zu den höchsten Termen lassen sich die k-Werte nicht eindeutig angeben; nur für φ^1 und f^3 halten wir die Anordnung 2 mal $^1/_2$, 8 mal $^5/_2$ für wahrscheinlich zutreffend.

Für die Kombinationen der Terme untereinander gilt **Heisenbergs**[1]) Auswahlregel: Bei den Sprüngen zweier Elektronen ändert sich k beim ersten um 1, beim andern um 0 oder 2. Dabei kommen auch Übergänge in r um mehr als 1 ins Spiel, da für r, wie auch **Heisenberg** vermutet, keine Auswahlregel zu bestehen scheint.

§ 6. Wellenlängentabelle.

Zum Schluß versammeln wir alle Linien in einer Tabelle, welche die Tabelle 2 der ersten Arbeit ergänzt und ebenso geordnet ist wie jene. Die Gesamtzahl aller klassifizierten Linien, einschließlich der früher angegebenen, beträgt 568, das sind rund 60 Proz. aller gemessenen Wellenlängen.

Tabelle 2.

λ IA$_{\text{Luft}}$	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
9085,15	11003,96	1	—	$g_3^1 - \bar{d}_2^2$
8012,94	12476,89	2	—	$g_3^1 - \bar{D}_2^3$
7958,18	570,22	1	—	$D_2^3 - P_1^1$
7890,18	670,50	8	—	$D_3^3 - \bar{d}_3^3$
55,05	727,16	8 u	—	$D_3^3 - \bar{d}_2^3$

---

1) W. Heisenberg, a. a. O.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

λ JA$_{\text{Luft}}$	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
7709,05	12968,20	1	—	$p_2^1 - \gamma_3^1$
7458,92	13403,08	1	—	$p_3^1 - \gamma_2^1$
7333,57	632,17	2	—	$F_3^3 - \bar{d}_3^3$
7256,72	776,53	1	—	$\gamma_2^1 - \bar{d}_2^3$
7126,73	14027,82	2	—	$\gamma_3^1 - \bar{d}_3^3$
7068,27	143,83	1	—	$D_2^3 - \varphi_1^1$
34,42	211,89	1	V	$\gamma_3^1 - \bar{d}_2^3$
6876,77	537,71	2	IV	$\gamma_4^1 - \bar{d}_3^3$
6798,44	705,21	1	—	$D_3^3 - f_3^3$
42,64	826,90	1	—	$F_3^3 - f_4^3$
6700,90	919.25	1	—	$d_1^3 - \bar{d}_2^3$
6661,45	15007,60	3	—	$d_2^3 - P_1^1$
21,24	098,76	1	—	$\gamma_2^1 - \bar{d}_1^3$
6592,52	164,63	6	—	$d_2^3 - \bar{d}_3^3$
6452,77	492,95	1	—	$\bar{f}_4^3 - \varphi_3^1$
51,59	495,78	2	—	$G_4^1 - \varphi_4^1$
24,93	560,16	4	—	$\bar{f}_2^3 - P_1^1$
14,63	585,06	5	—	$d_3^3 - \varphi_4^1$
6375,32	681,16	1	—	$G_4^1 - \bar{d}_3^3$
60,75	716,94	6	—	$\bar{f}_3^3 - \bar{d}_2^3$
39,17	770,58	7	IV	$d_3^3 - \bar{d}_3^3$
16,61	826,92	1u	—	$d_3^3 - \bar{d}_2^3$
6272,69	937,83	1	—	$d_1^3 - \varphi_2^1$
71,84	939,89	1	—	$\delta_3^1 - \bar{d}_3^3$
58,60	973,55	2	V	$\bar{f}_3^3 - \varphi_4^1$
04,65	16112,53	2	III	$\bar{f}_4^3 - \varphi_4^1$
6186,80	159,16	2	V	$\bar{f}_3^3 - \bar{d}_3^3$
83,92	166,53	1	—	$\bar{f}_2^3 - \varphi_3^1$
83,14	168,54	1	—	$\delta_1^1 - \bar{d}_1^3$
80,06	176,60	2	—	$p_3^1 - g_3^1$
77,49	183,07	1	—	$d_2^3 - \varphi_3^1$
75,46	188,75	8	V	$P_1^1 - P_1^1$
41,96	276,73	1	—	$d_3^3 - \varphi_3^1$
34,03	298,01	1	—	$\bar{f}_4^3 - \bar{d}_3^3$
19,80	335,92	8	—	$d_1^3 - \varphi_1^1$
16,13	345,61	6u	V	$P_1^1 - \bar{d}_2^3$
6095,38	401,35	1	—	$F_3^3 - f_2^3$
5998,86	665,22	1	—	$\bar{f}_3^3 - \varphi_3^1$
73,66	735,53	1	—	$\bar{f}_2^3 - \varphi_2^1$
23,98	875,96	2	—	$G_4^1 - f_4^3$
5798,20	17241,97	1	—	$G_4^1 - F_3^1$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

λ JA$_{\text{Luft}}$	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
5760,87	17353,76	4	IV	$\bar{f}_3^2 - f_4^2$
49,28	388,67	1	—	$g_3^1 - x$
15,11	492,70	6	V	$\bar{f}_4^2 - f_4^2$
08,65	527,78	1	—	$g_3^1 - y_3$
5669,99	631,99	3	—	$d_1^2 - f_2^2$
49,55	695,23	2	V	$\bar{f}_3^2 - f_3^2$
43,13	715,86	2	—	$G_4^1 - f_3^2$
33,82	729,30	1	—	$D_3^1 - P_1^1$
28,37	762,24	3	—	$P_1^1 - \varphi_1^1$
14,81	805,19	5	V	$d_3^2 - f_3^2$
07,05	829,76	1	—	$D_3^1 - \bar{d}_3^2$
5592,146	877,29	1	—	$d_2^2 - f_3^2$
89,36	886,27	2	IV?	$D_2^1 - \bar{D}_2^2$
87,11	18054,97	1	—	$F_3^1 - \varphi_4^1$
21,44	106,20	1	—	$g_4^1 - \varphi_4^1$
04,14	163,16	1	—	$g_5^1 - \varphi_4^1$
5494,901	193,66	2	V	$\bar{f}_3^2 - f_3^2$
80,675	240,22	2	—	$F_3^1 - d_3^2$
75,56	257,92	1u	—	$d_1^1 - P_1^1$
53,29	332,47	2u	—	$\bar{f}_4^2 - f_3^2$
52,79	334,18	1u	—	$g_4^1 - y_3$
28,84	415,05	1u	—	$d_1^1 - \bar{d}_2^2$
5392,365	18539,60	2	—	$d_2^2 - f_2^2$
5281,68	928,12	2	—	$\bar{f}_3^2 - f_3^2$
65,717	985,49	2	—	$\bar{f}_4^{1a} - \varphi_5^1$
59,55	19007,75	1u	—	$\bar{f}_3^1 - P_1^1$
48,98	046,04	1u	—	$g_3^1 - F_3^1$
48,38	048,20	1u	—	$g_3^1 - u_3$
45,60	058,31	1u	—	$P_1^1 - f_3^2$
16,512	164,58	2	V	$\bar{f}_2^1 - \bar{d}_2^2$
5192,53	253,08	2	V	$\bar{f}_3^1 - \varphi_4^1$
84,590	282,57	4	IV	$d_3^1 - P_1^1$
79,13	302,91	2	—	$D_2^1 - \varphi_1^1$
58,014	381,91	2	—	$\bar{f}_4^1 - \varphi_5^1$
46,65	417,18	1	—	$d_3^1 - \varphi_4^1$
42,760	439,37	10	V	$d_3^1 - \bar{d}_2^2$
30,389	486,30	2	—	$g_4^1 - f_4^2$
28,03	495,25	1u	—	$\bar{f}_3^1 - \bar{d}_3^2$
21,608	519,70	3	—	$g_3^1 - f_3^2$
15,428	543,27	8	V	$g_5^1 - f_4^2$
5099,976	602,50	10	V	$d_3^1 - \bar{d}_3^2$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda\ \mathrm{IA}_{\text{Luft}}$	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
5099,358	19604,88	5	V	$\bar f_4^{1a} - \varphi_4^1$
96,894	614,34	2	V	$\bar f_3^1 - \varphi_3^1$
85,44	658,51	2	—	$d_3^1 - \bar d_3^3$
82,383	670,32	4	—	$p_1^1 - P_1^1$
67,82	726,87	1	—	$\bar f_3^{1a} - \varphi_3^1$
58,00	765,17	3	—	$\bar f_3^{1a} - \varphi_4^1$
51,53	790,48	3	—	$\bar f_4^{1a} - \bar d_3^3$
42,176	827,19	4	V	$p_1^1 - \bar d_2^3$
41,02	831,74	2	—	$d_1^1 - \varphi_1^1$
32,770	864,25	1u	—	$D_3^1 - f_3^2$
17,608	924,29	10	III?	$\Phi_5^1 - \varphi_5^1$
12,471	944,71	2	III	$\bar f_3^1 - \varphi_3^1$
10,978	950,64	3u	—	$\bar f_3^{1a} - \bar d_3^3$
4998,250	20001,44	2	III	$\bar f_4^1 - \varphi_4^1$
96,845	007,08	2u	—	$\bar f_2^{1a} - \bar d_2^3$
67,551	125,06	1	—	$\bar f_2^{1a} - \varphi_1^1$
53,234	183,22	3	V?	$\bar f_2^1 - \varphi_2^1$
52,334	186,89	1u	—	$\bar f_4^1 - \bar d_3^3$
35,851	254,31	4	IV	$g_3^1 - f_2^2$
30,821	274,97	1	—	$F_3^1 - f_3^2$
25,584	296,58	2	III	$\bar f_4^{1a} - \varphi_3^1$
18,366	326,32	4	III	$g_4^1 - f_3^2$
13,961	344,51	3	III	$\Phi_4^1 - \varphi_4^1$
00,97	398,44	1	—	$\gamma_4^1 - \varphi_5^1$
4886,997	456,76	3	—	$\bar f_5^{1a} - \varphi_3^1$
74,803	507,94	2	—	$\gamma_3^1 - \varphi_4^1$
73,450	513,62	4	III	$\bar f_3^1 - \varphi_3^1$
66,281	543,84	10	III	$\Phi_5^1 - \varphi_4^1$
64,285	552,28	2u	—	$p_3^1 - \varphi_1^1$
57,390	581,47	2	IV	$\bar f_2^1 - \varphi_1^1$
53,74	596,93	1u	—	$\gamma_3^1 - x$
52,572	601,91	2u	—	$p_2^1 - P_1^1$
45,17	633,37	1u	—	$\bar f_3^1 - f_3^2$
32,703	686,59	2	V	$\bar f_3^{1a} - f_3^2$
31,187	693,09	10	III	$\bar f_4^1 - \varphi_3^1$
29,038	702,30	15	III	$p_3^1 - \bar d_3^3$
15,92	758,69	1u	—	$p_2^1 - \bar d_1^3$
14,59	764,42	2	—	$\gamma_2^1 - \varphi_3^1$
06,991	797,24	4	III	$d_3^1 - f_4^2$
4795,84	845,60	1	—	$p_1^1 - \varphi_3^1$
93,47	855,93	1	—	$d_3^1 - \varphi_1^1$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

λ JA$_{\text{Luft}}$	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
4786,541	20886,11	15	II	$\gamma_5^1 - \varphi_5^1$
68,954	985,13	4	III	$\bar{f}_4^{1a} - f_4^2$
58,42	21009,52	1	—	$F_3^1 - f_4^2$
56,529	017,88	10	III	$\gamma_4^1 - \varphi_4^1$
54,776	025,68	3	V	$\bar{f}_3^{1a} - \varphi_3^1$
52,418	036,07	4	III	$\Phi_4^1 - \varphi_3^1$
36,50	106,75	1 u	—	$\gamma_4^1 - x$
31,795	127,76	3	IV?	$d_1^1 - f_3^2$
28,42	142,81	1 u	—	$\bar{f}_3^1 - f_3^2$
27,84	145,40	2	—	$\bar{f}_5^{1a} - f_4^2$
15,757	199,60	8	II	$\gamma_5^1 - \varphi_5^2$
14,416	205,63	25	II	$\gamma_6^1 - \varphi_5^1$
05,92	243,85	1	—	$p_1^1 - \varphi_1^1$
05,50	245.80	1	—	$\gamma_4^1 - y_0$
4686,209	333,24	5	III	$\gamma_3^1 - \varphi_1^2$
75,56	381,84	2	—	$\bar{f}_4^1 - f_3^2$
67,760	417,59	3	V	$d_2^1 - f_3^2$
66,980	421,12	2	III?	$\bar{f}_2^{1a} - f_3^2$
55,65	473,29	2	—	$\bar{f}_3^1 - f_3^2$
48,656	505,61	15	III	$\gamma_5^1 - \varphi_4^1$
20,37	637,25	1	—	$d_3^1 - f_3^2$
15,57	664,44	1 u	—	$\gamma_2^1 - x$
04,990	709,49	12	III	$\gamma_4^1 - \varphi_3^1$
00,364	731,34	6	V	$\gamma_3^1 - \varphi_1^1$
4592,532	768,42	10	III	$\gamma_3^1 - \varphi_2^1$
80,608	825,06	3	—	$\bar{f}_4^{1a} - f_3^2$
74,02	856,56	1 u	—	$\delta_2^1 - \bar{d}_0^2$
67,415	888,11	1	—	$\gamma_3^1 - f_4^2$
59,935	924,01	3	—	$\Phi_3^1 - f_4^2$
47,231	985,27	8	V	$\bar{f}_3^{1a} - f_3^2$
13,005	22151,98	3	—	$d_2^1 - f_2^2$
01,692	207,66	1	—	$\bar{f}_3^1 - f_2^2$
4492,33	253,94	1	—	$\gamma_3^1 - F_3^1$
84,53	292,64	1	—	$\gamma_2^1 - f_3^2$
70,485	362,71	15	III	$\delta_2^1 - \varphi_3^1$
63,423	398,07	3	—	$\gamma_4^1 - f_4^2$
62,459	402,89	10	III	$\delta_1^1 - \varphi_2^1$
59,049	420,02	20	III	$\delta_3^1 - \varphi_4^1$
41,43	508,96	1	—	$\delta_3^1 - x$
36,983	531,56	5	V	$\delta_0^1 - \varphi_1^1$
35,33	539,93	1	—	$p_1^1 - f_2^2$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

λ JA$_{\text{Luft}}$	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
4401,558	22712,92	30	III	$\delta_4^1 - \varphi_5^1$
00,25	719,61	1	—	$\bar{f}_3^{1a} - f_2^3$
4398,628	728,00	3	V	$\gamma_3^1 - f_3^3$
96,88	737,03	1 u	—	$p_2^1 - f_3^3$
84,543	801,01	5	V	$\delta_1^1 - \varphi_1^1$
68,318	885,70	2	IV	$\gamma_5^1 - f_4^3$
67,8	890,9	1 u	—	$\delta_1^1 - u_2$
59,586	931,52	10	V	$\delta_2^1 - \varphi_3^1$
25,606	23111,66	6	V	$\delta_3^1 - \varphi_3^1$
4298,78	255,89	2	—	$D_3^1 - \delta_3^1$
84,676	332,48	6	V	$\delta_4^1 - \varphi_4^1$
21,71	680,44	9	—	$\delta_3^1 - \varphi_2^1$
00,466	800,23	5	I	$\delta_3^1 - f_4^3$
4184,473	891,15	4	—	$\delta_2^1 - f_3^3$
64,686	24004,93	1	II A	$D_2^1 - \delta_2^1$
4074,897	533,62	2	II A	$D_2^1 - \delta_1^1$
57,30	640,00	2	—	$\delta_3^1 - f_3^3$
3972,157	25168,12	10	I	$d_3^1 - \gamma_3^1$
12,975	548,79	5	I	$d_3^1 - \delta_4^1$
3889,678	701,85	15	II	$d_1^1 - \delta_3^1$
32,865	26082,76	5	I	$f_3^1 - \delta_2^1$
11,31	230,28	2	—	$\bar{d}_1^1 - \delta_1^1$
3792,325	361,58	5	I	$f_2^1 - \gamma_2^1$
78,048	461,19	5	I	$\bar{d}_3^1 - \delta_3^1$
72,518	499,96	6	I	$\bar{d}_1^1 - \delta_0^1$
49,042	665,96	8	I	$f_4^1 - \delta_3^1$
39,229	735,89	10	I	$f_3^1 - \gamma_4^1$
30,745	796,72	4	I	$f_3^1 - \gamma_3^1$
3693,933	27063,75	8	I	$\bar{d}_2^1 - \delta_1^1$
74,105	209,77	10	I	$\bar{d}_3^1 - \delta_2^1$
69,233	245,95	12	II	$f_3^1 - \gamma_3^1$
61,938	300,18	8	I	$d_1^1 - \gamma_2^1$
24 733	580,42	15	II	$f_4^1 - \gamma_5^1$
09,312	698,22	15	II	$\bar{d}_3^1 - \gamma_3^1$
3587,928	863,30	12	II	$\bar{d}_3^1 - \gamma_4^1$
61,752	28068,13	10	II	$f_4^1 - \gamma_4^1$
53,483	133,48	7	I	$\bar{d}_2^1 - \gamma_2^1$
23,445	373,22	10	II	$\bar{d}_3^1 - \gamma_3^1$
23,075	376,20	4	I	$D_3^1 - g_3^1$
3380,885	569,61	15 r	II	$f_2^1 - g_3^1$
71,995	647,55	15 r	II	$f_3^1 - g_4^1$

Tabelle 2 (Fortsetzung).

λ JA$_{\text{Luft}}$	ν_{vac}	Int.	Klasse	Kombination
3282,701	30454,01	8	II	$f_3^1 - g_5^1$
48,48	775,39	8	II	$d_3^1 - g_4^1$
34,658	906,26	10r	II	$d_2^1 - g_5^1$
32,945	922,61	25R	II	$f_4^1 - g_5^1$
26,992	979,70	5	II	$f_4^1 - g_4^1$
3165,518	31581,31	8	I	$d_3^1 - g_5^1$
45,117	786,09	8	I	$f_4^1 - g_5^1$
3099,117	32257,96	12r	II	$f_3^1 - G_4^1$
2994,458	33385,30	25R	II	$d_3^1 - G_4^1$

§ 7. Anhang über Zeemaneffekte.

In einem kleinen Anhang vergleichen wir die wenigen Zeemaneffektmessungen von **Lüttig**[1]) mit den nach **Landé**[2]) berechneten theoretischen Aufspaltungen; bei allen Linien sind nur 3 Komponenten gemessen: Eine parallel polarisierte an der Stelle der unzerlegten Linie und zwei senkrecht polarisierte zu beiden Seiten.

λ 5476,911 $\bar{S}_0^1 - \bar{P}_1^1$
berechnet[3]): (0) 1,00
beobachtet: (0) 1,00

λ 5115,428 $g_5^1 - f_4^2$
berechnet: $(\bar{0})$ (0,05) . . . (0,20) $\overline{1{,}00}$ 1,05 . . . 1,40
beobachtet: (0) 1,08

λ 5017,608 $\varphi_5^1 - \varphi_3^1$
berechnet: $(\bar{0})$ 1,40
beobachtet: (0) 1,39

λ 4852,572 $p_3^1 - P_1^1$
berechnet: $(\bar{0})$ (0,50) $\overline{2{,}00}$ 1,50 1,00
beobachtet: (0) 1,27

λ 4714,416 $\gamma_3^1 - \varphi_3^1$
berechnet: $(\bar{0})$ (0,07) . . . (0,33) $\overline{1{,}00}$ 1,07 1,13 1,20 . . . 1,67
beobachtet: (0) 1,14

---

[1]) **Lüttig**, Ann. d. Phys. 38. S. 43. 1912.

[2]) **Landé**, a. a. O.

[3]) Parallel polarisierte Komponenten sind, wie üblich, eingeklammert, senkrecht polarisierte ohne Klammern; die theoretisch stärksten Komponenten sind durch Überstreichen kenntlich gemacht.

λ 4648,656 $\gamma_5^1 - \varphi_4^1$

berechnet:	$(\overline{0})$	(0,08)	…	(0,33)	$\overline{0{,}93}$	1,02	1,10	1,18	…	1,60
beobachtet:	(0)						1,11			

λ 4604,990 $\gamma_4^1 - \varphi_3^1$

berechnet:	$(\overline{0})$	(0,10)	…	(0,30)	$\overline{0{,}85}$	0,95	1,05	…	1,45
beobachtet:	(0)					1,00			

λ 4401,558 $\delta_4^1 - \varphi_5^1$

berechnet:	$(\overline{0})$	(0,10)	…	(0,40)	$\overline{1{,}00}$	1,10	1,20	1,30	…	1,80
beobachtet:	(0)						1,24			

Die Übereinstimmung ist bei den einfachen Typen λλ 5476,911 und 5017,608 sehr gut; bei den komplizierteren Effekten sind nur befriedigende Mittelwerte aus allen theoretischen Komponenten gemessen.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Quintettsystem im Ni-Spektrum nachgewiesen.

2. Ni hat Singulett-Quintett-Interkombinationen.

3. Die Auswahlregel für *j* ist im Ni-Spektrum streng erfüllt.

4. Diskussion des Niveauschemas von Ni und Vergleich mit den Schematen von Fe und Co: Regelmäßige Lage der Terme, Alternieren der Multiplizitäten.

5. Anwendung der neuen **Heisenberg**schen Systematik auf das Ni-Niveauschema.

Herrn Prof. A. **Sommerfeld**, meinem hochverehrten Lehrer, bin ich für gütigen Rat und vielfache Hilfe zu tiefem Dank verpflichtet.

München, Institut für theoret. Physik.

(Eingegangen 16. Juli 1925.)

6. *Über die Abhängigkeit der inneren Reibung und der elektrolytischen Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von der Temperatur;*

von ***Max Wien.***

Vor einiger Zeit haben J. **Malsch** und ich[1]) kurz über Versuche berichtet, nach denen bei Erwärmung durch ganz kurze Stromstöße die „Anfangstemperaturkoeffizienten“ der Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte im gleichen Lösungsmittel einander merklich gleich sind und annähernd mit dem TK. der inneren Reibung des Lösungsmittels übereinstimmen. Erst bei längerer Dauer des Stromstoßes nähert sich der Wert des TK. dem „Dauer“-TK., wie er bei dauernder Erwärmung gemessen wird. Danach liegt es nahe anzunehmen, daß die Wirkung der Temperaturveränderung in zwei Teile zerfällt, in eine Wirkung auf die innere Reibung des Lösungsmittels, die in unmerklich kurzer Zeit eintritt, und eine zweite Wirkung, die von dem Ion abhängig ist, deren Auftreten Zeit erfordert.

Über die inzwischen verbesserte Versuchsmethode und weitere Ergebnisse werden wir in kurzem in diesen Annalen ausführlicher berichten. Hier soll zunächst der Versuch gemacht werden, aus den vorliegenden älteren Versuchsergebnissen über die Temperaturabhängigkeit der innern Reibung einerseits und der elektrischen Leitfähigkeit andrerseits rein rechnerisch die beiden oben genannten Wirkungen zu trennen. Dabei soll von den TK. selbst ausgegangen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur der Betrachtung zugrunde gelegt werden. Dies wird, wie wir sehen werden, viel dazu beitragen, die Beziehungen zwischen Reibung und Leitfähigkeit zu klären. Ferner wollen wir, was

---

1) J. **Malsch** u. M. **Wien**, Phys. Ztschr. **25**. S. 559—562. 1924.

ebenfalls für die Einfachheit der Beziehungen von Bedeutung ist, die TK. stets für die betreffende Temperatur berechnen, also den TK. der innern Reibung oder wegen des Vorzeichens besser der Fluidität (*Fl*) definieren als

$$\alpha = \frac{1}{Fl_t} \cdot \frac{d\,Fl_t}{dt}$$

und den der Leitfähigkeit als

$$\beta = \frac{1}{\lambda_t}\,\frac{d\lambda_t}{dt}\,.$$

I. Abhängigkeit der innern Reibung des Wassers und wäßriger Lösungen von der Temperatur.

Der Temperaturkoeffizient der Fluidität des Wassers.

Für die innere Reibung des Wassers zwischen Null und 100° liegen sehr sorgfältige neuere Messungen von Thorpe und Rodger[1]) und vor allem von R. Hosking[2]) vor. Letzterer hat auch eine Reihe von Salzlösungen (NaCl[3]) und LiCl[4]) und Zuckerlösungen[5]) untersucht. Seine Ergebnisse sind dem Folgenden zugrunde gelegt.

Tabelle 1.

Temperaturkoeffizient der inneren Reibung des Wassers (Hosking).

T	η	Fl	$\bar{\alpha}$	α	$1/\bar{\alpha}$	$1/\alpha$
0	0,01793	1000	3,56 %	—	28,1	—
10	0,01311	1369	2,90	2,86	34,5	35,0
20	0,01006	1782	2,44	2,45	40,9	40,8
30	0,00800	2241	2,11	2,11	47,4	47,3
40	0,00657	2730	1,86	1,86	53,8	53,6
50	0,00550	3260	1,66	1,67	60,3	59,6
60	0,00469	3823	1,50	1,51	66,8	66,3
70	0,00406	4414	1,37	1,37	73,2	72,8
80	0,00356	5037	1,26	1,25	79,6	79,9
90	0,00316	5674	1,16	1,13	86,0	88,7
100	0,00284	6314	1,08	—	92,6	—

---

1) T. Thorpe u. J. Rodger, Phil. Trans. S. 397. 1894.

2) R. Hosking, Phil. Mag. (6) 17. S. 502. 1909.

3) R. Hosking, Phil. Mag. (6) 3. S. 487. 1902.

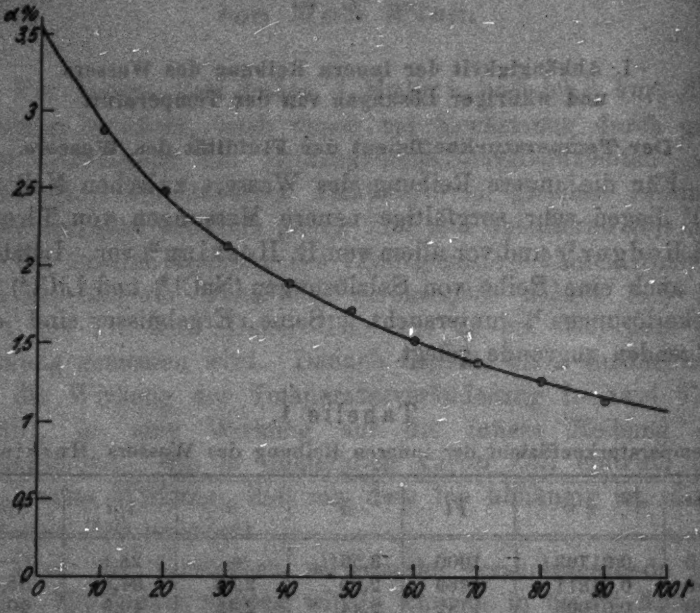
4) R. Hosking, Phil. Mag. (6) 7. S. 469. 1904.

5) R. Hosking, Phil. Mag. (5) 49. S. 274. 1900.

In Tab. 1 sind unter η die von Hosking für die Temperatur von 0—100° gefundenen Werte der innern Reibung des Wassers angegeben. Unter *Fl* ist die relative Fluidität berechnet, bezogen auf die Fluidität bei 0° C = 1000. Unter α (5. Reihe) ist der beobachtete TK. gegeben und zwar ist aus den Versuchen der Wert bei der Temperatur *t* Grad zu

$$\alpha_t = \frac{Fl(t + 10^0) - Fl(t - 10^0)}{20}$$

berechnet.

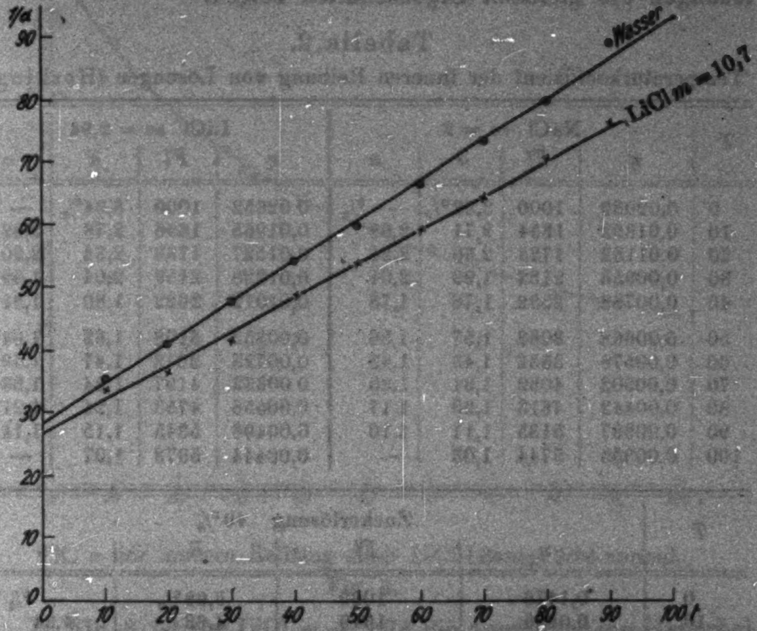


TK. α der inneren Reibung des Wassers zwischen 0 und 100° C.
Fig. 1.

Gegenüber der Definition des relativen TK. gleich dem Differentialquotienten $\alpha = \frac{1}{Fl_t} \cdot \frac{d\,Fl_t}{d\,t}$ enthält die Berechnung mit Hilfe der verhältnismäßig großen Temperaturdifferenzen von 20° einen Fehler infolge der Krümmung der Kurve; je kleiner wir jedoch die Temperaturdifferenz wählen, um so größer werden die durch die Ungenauigkeit der Messung von η bewirkten Fehler, die bald den Krümmungsfehler weit übertreffen.

Wir werden später sehen, wie auf andere Weise der Verlauf des TK. sicherer bestimmt werden kann.

In der Fig. 1 ist der TK. α als Funktion der Temperatur eingezeichnet. Wie man sieht, hat die Kurve hyperbolischen Charakter. In Reihe 4 der Tab. 1 sind unter $\bar{\alpha}$ die zu einer genauen Hyperbel ausgeglichenen Werte von α gegeben. In der Fig. 1 gibt die Kurve die so gewonnene Hyperbel wieder, die eingezeichneten Punkte entsprechen den beobachteten α, wie sie in der 5. Reihe der Tabelle 1 gegeben sind. Tabelle und Kurve zeigen, daß die Beobachtungen innerhalb der Fehlergrenze, die ich auf etwa 2 Proz. schätze, mit der Hyperbel übereinstimmen.



$1/\alpha = a + b\,t$ für Wasser und LiCl Lösung 10,7-normal.

Fig. 2.

Die Hyperbel und damit α als Funktion von t lassen sich demnach darstellen durch $\alpha = \frac{1}{a + b\,t}$

oder

$$\frac{1}{\alpha} = a + b\,t.$$

Die beiden letzten Reihen der Tab. 1 und die Fig. 2 (obere Kurve) geben die der letzten Gleichung entsprechend ausgeglichene Grade und die Beobachtungen wieder. Die Genauigkeit, mit der sich die Beobachtungen sowohl der Hyperbel als auch der Geraden anpassen, läßt vermuten, daß es sich hier vielleicht nicht um eine mehr oder weniger zufällige Annäherung, sondern um eine Gesetzmäßigkeit handelt, besonders da auch die Salzlösungen die gleichen Eigenschaften zeigen.

Tabelle 2.

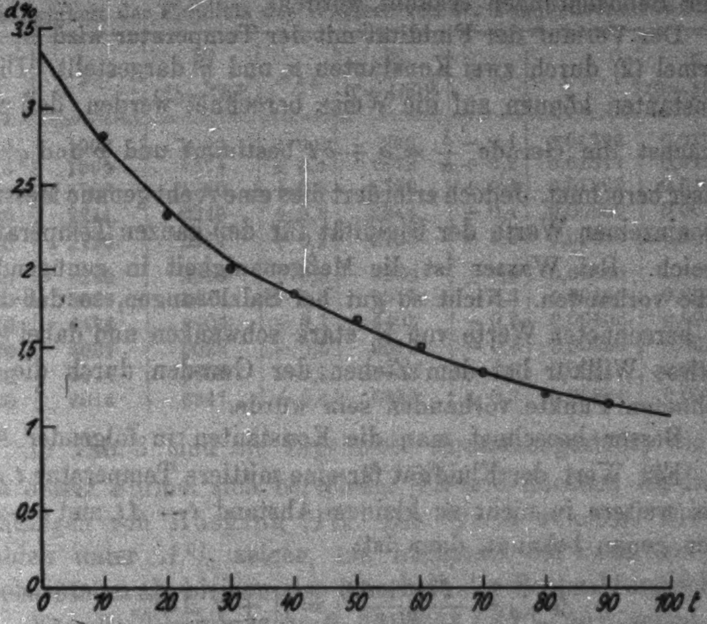
Temperaturkoeffizient der inneren Reibung von Lösungen (Hosking).

T	NaCl $m = 2$				LiCl $m = 2{,}94$			
	η	Fl	$\bar{\alpha}$	α	η	Fl	$\bar{\alpha}$	α
0	0,02039	1000	3,32 %	— %	0.02652	1000	3,34 %	— %
10	0,01392	1354	2,71	2,68	0,01965	1356	2,76	2,82
20	0,01182	1725	2,30	2,26	0,01527	1763	2,34	2,30
30	0,00956	2132	1,99	2,01	0,01228	2159	2,04	1,99
40	0,00788	2582	1,76	1,78	0,01012	2622	1,80	1,81
50	0,00668	3062	1,57	1,56	0,00853	3108	1,62	1,64
60	0,00578	3532	1,43	1,43	0,00728	3643	1,47	1,49
70	0,00502	4062	1,31	1,33	0 00632	4197	1,34	1,33
80	0,00442	4613	1,20	1,17	0,00558	4753	1,24	1,21
90	0,00397	5135	1,11	1,10	0,00496	5345	1,15	1,14
100	0,00355	5744	1,03	—	0,00444	5973	1,07	—

T	Zuckerlösung 40 %			
	η	Fl	$\bar{\alpha}$	α
0	0,1476	1000	5,99 %	— %
10	0,0895	1649	4,68	4,34
20	0,0607	2431	3,79	3,78
30	0,0423	3488	3,19	3,29
40	0,0313	4723	2,76	2,79
50	0,0241	6124	2 43	2,46
60	0,01908	7736	2,17	2,18
70	0,01553	9504	1,97	1,96
80	0,01288	11460	1,79	1,75
90	0,01093	13510	1,64	—
100	—	—	1,52	—

Lösungen.

In Tab. 2 sind für einige Lösungen die TK. aus den B obachtungen von **Hosking** berechnet; auch hier sind d Differenzen zwischen den hyperbolisch ausgeglichenen Werten und den beobachteten α sehr gering. Über die Beobachtung fehler hinaus geht nur der Wert für $t = 10^0$ bei der 40prozentigen Zuckerlösung; 4,34 gegen 4,64 Proz. Es ist wohl möglich, daß bei der niedrigen Temperatur, wo die Zuckerlösung ganz dickflüssig wird, die Gesetzmäßigkeit aufhört.



TK. α der inneren Reibung einer LiCl-Lösung 2,94-normal.
Fig. 3.

In Fig. 3 ist für LiCl $m = 2,94$ die ausgeglichene Hyperbel nebst den Beobachtungen eingetragen. In Fig. 2 gibt die untere Gerade $\frac{1}{\alpha} = a + b\,t$ für LiCl $m = 10,7$.

Die Temperaturabhängigkeit der Fluidität.

Wenn wir die empirische Beziehung $\frac{1}{\alpha} = a + b\,t$ als richtig annehmen, so können wir die Gleichung:

$$(1) \qquad \alpha = \frac{1}{Fl} \cdot \frac{d\,Fl}{dt} = \frac{1}{a + b\,t}$$

integrieren und erhalten:

$$(2) \qquad Fl_t = Fl_\tau \{1 + q_\tau (t - \tau)\}^p ,$$

worin

$$p = \frac{1}{b}, \quad q_\tau = \frac{b}{a_\tau} \quad \text{und} \quad a_\tau = a + b\,\tau \quad \text{ist.}$$

Diese Formel stimmt mit einer der von **Slotte**[1]) für die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung des Wassers gegebenen empirischen Formeln überein und ist schon von **Thorpe** und **Rodger**[2]) als besonders geeignet zur Darstellung ihrer Beobachtungen erkannt worden.

Der Verlauf der Fluidität mit der Temperatur wird in der Formel (2) durch zwei Konstanten p und q dargestellt. Diese Konstanten können auf die Weise berechnet werden, daß man zunächst die Gerade $\frac{1}{\alpha} = a + b\,t$ bestimmt und p und q aus dieser berechnet. Jedoch erfordert dies eine recht genaue Messung der einzelnen Werte der Fluidität für den ganzen Temperaturbereich. Bei Wasser ist die Meßgenauigkeit in genügendem Maße vorhanden. Nicht so gut bei Salzlösungen, so daß hier die berechneten Werte von α_t stark schwanken und dabei eine gewisse Willkür bei dem Ziehen der Geraden durch die berechneten Punkte vorhanden sein würde.

Besser berechnet man die Konstanten in folgender Art:

Ein Wert der Fluidität für eine mittlere Temperatur t und zwei weitere in nicht zu kleinem Abstand $t - \Delta t$ und $t + \Delta t$, seien genau bekannt, dann ist:

$$\Phi_{+\Delta} = \frac{Fl(t + \Delta t)}{Fl(t)} = (1 + q_t\,\Delta t)^p\,,$$

$$\Phi_{-\Delta} = \frac{Fl(t - \Delta t)}{Fl(t)} = (1 - q_t\,\Delta t)^p\,.$$

Daraus:

$$2 = (\Phi_{+\Delta})^{1/p} + (\Phi_{-\Delta})^{1/p}\,, \qquad q_t = \frac{(\Phi_{+\Delta})^{1/p} - (\Phi_{-\Delta})^{1/p}}{2\,\Delta t}\,.$$

Aus der ersten dieser Gleichungen bestimmt man durch Probieren p, dann aus der zweiten Gleichung q. Für Wasser ergibt sich aus den Zahlen von **Hosking** bei Berechnung für die Temperaturen 25°, 50°, 75° ($\Delta t = 25°$) die Gleichung:

---

[1]) R. F. **Slotte**, Öfvers. Finska. Vet. Förh. 32. S. 116. 1890; Beibl. 16. S. 182. 1892.

[2]) T. **Thorpe** u. J. **Rodger**, a. a. O.

[3]) Daß diese Formel über die Grenzen 0—100°, für die sie experimentell nachgewiesen ist, hinaus benutzt wird, also zur Berechnung der niedrigen Temperatur, für welche die Leitfähigkeit aufhört, oder bis zu hohen Temperaturen von 200° und darüber ausgedehnt wird, erscheint eine sehr unsichere Extrapolation. Anderseits darf man nicht aus dem Versagen der Formel bei dieser Extrapolation auf die Unrichtigkeit der Formel für den Bereich 0—100° schließen.

$$Fl_t = Fl_{50}\{1 + 0{,}0106\,(t - 50)\}^{1.565}.$$

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Fluidität des Wassers von der Temperatur (Hosking).

T	Fl	$\overline{Fl}$ (25—75°)	Δ %	$\overline{Fl}$ (0—100°)	Δ %	η	$\overline{\eta}$ (0—100°)
0	1000	1000	± 0,0	996	− 0,4	0,01793	0,01799
10	1369	1374	± 0,4	1372	+ 0,2	0,01311	0,01308
20	1782	1790	+ 0,5	1789	+ 0,4	0,01006	0,01003
30	2241	2245	+ 0,2	2244	+ 0,1	0,00800	0,00799
40	2730	2734	+ 0,2	2735	+ 0,2	0,00657	0,00656
50	3260	3260	± 0,0	3260	± 0,0	0,00550	0,00550
60	3823	3816	− 0,2	3817	− 0,2	0,00469	0,00470
70	4414	4404	− 0,1	4403	− 0,3	0,00406	0,00407
80	5037	5023	− 0,3	5019	− 0,4	0,00356	0,00358
90	5674	5668	− 0,1	5662	− 0,2	0,00316	0,00317
100	6314	6341	+ 0,4	6333	+ 0,3	0,00284	0,00283

In Tab. 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt, wie sie aus dieser Formel sich berechnen ($\overline{Fl}$) und daneben die Beobachtungen von **Hosking** (Fl). Die Werte weichen, wie die Zahlen unter Δ % zeigen, um höchstens 0,5 Proz. von den beobachteten ab, bleiben also innerhalb der Beobachtungsfehler.

Für die Temperaturen 0, 50, 100° ($\Delta T = 50°$) ergibt sich aus obigen Gleichungen in derselben Weise

$$Fl(t) = Fl_{50}\{1 + 0{,}0107\,(t - 50)\}^{1.55},$$

eine Formel, die sehr wenig von der vorigen abweicht und sich den Beobachtungen vielleicht noch etwas besser anschmiegt (vgl. Tab. 3, Δ % hier höchtens 0,4 Proz.). **Thorne** und **Rodger**), die, wie gesagt, ebenfalls sehr genaue Messungen der innern Reibung des Wassers gemacht haben, haben ihre Beobachtungen mit der **Slotte**schen Formel verglichen. Ihr Ausdruck ist in unsere Form umgerechnet

$$Fl_t = Fl_{50}\{1 + 0{,}01073\,(t - 50)\}^{1.543},$$

also ebenfalls in guter Übereinstimmung.

In der gleichen Weise wurden für *Salzlösungen* die Fluiditäten berechnet. Einige Beispiele sind in Tab. 4 gegeben. Auch hier liegen die Differenzen zwischen Formel und Beobachtung innerhalb der Fehlergrenzen. Wenn man berücksichtigt, daß die innere Reibung, z. B. bei der LiCl-Lösung, $m = 10,7$, den 7 fachen Wert derjenigen des Wassers erreicht und auch die TK. hier schon recht von denen des Wassers verschieden sind, so erscheint der Gültigkeitsbereich der Formel recht erheblich.

Tabelle 4.

Abhängigkeit der Fluidität von Lösungen von der Temperatur (Hosking)

	NaCl $m = 2$		NaCl $m = 4$		LiCl $m = 2,94$		LiCl $m = 10,7$	
T	Fl	$\overline{Fl}$	Fl	$\overline{Fl}$	Fl	$\overline{Fl}$	Fl	$\overline{Fl}$
0	1000	999	1000	996	1000	998	1000	983
10	1354	1334	1328	1337	1350	1351	1377	1386
20	1725	1731	1720	1723	1763	1763	1825	1855
30	2132	2142	2133	2136	2159	2161	2390	2388
40	2582	2584	2589	2586	2622	2621	2993	2980
50	3052	3052	3066	3066	3108	3108	3632	3632
60	3532	3545	3588	3577	3643	3622	4363	4344
70	4062	4063	4136	4112	4197	4172	5145	5114
80	4613	4601	4708	4670	4753	4746	5972	5940
90	5135	5161	5288	5767	5345	5343	6845	6825
100	5744	5743	5869	5882	5978	5967	7773	7770

Aus der guten Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Fluidität kann man auch rückwärts auf die Gültigkeit der oben besprochenen linearen Beziehung $\frac{1}{\alpha} = a + b\,t$ einen Schluß ziehen.

Tabelle 5.

Lösung	a	b	q_{50}	p	α_{50}
Wasser (25—75°)	28,3	0,639	1,06 %	1,565	1,659 %
„ (0—100°)	28,1	0,645	1,07	1,55	1,6585
NaCl $m = 1$	29,9	0,647	1,04	1,545	1,607
NaCl $m = 2$	30,2	0,657	1,05	1,52	1,575
NaCl $m = 4$	31,1	0,633	1,02	1,53	1,612
LiCl $m = 0,52$	29,0	0,641	1,05	1,56	1,633
LiCl $m = 2,94$	30,1	0,637	1,03	1,57	1,617
LiCl $m - 10,7$	26,3	0,538	1,01	1,86	1,879

Für eine größere Anzahl von Salzlösungen sind in Tab. 5 die Konstanten a, b, p und q der Gleichungen

$$\frac{1}{\alpha} = a + b\,t \quad \text{und} \quad Fl_t = Fl_{50}\{1 + q_{50}(t - 50)\}^p$$

nach den Messungen von Hosking angegeben.

Berechnung der Temperaturkoeffizienten.

Die obigen Formeln können, wie wir gesehen haben, dazu dienen, die Temperaturabhängigkeit einer Lösung für einen größeren Temperaturbereich festzustellen. Es genügt dazu eine genaue Bestimmung der Fluidität für drei möglichst weit voneinander liegende Temperaturen, um den Verlauf innerhalb dieser Meßtemperaturen und im Bereich von 0—100° auch außerhalb der Meßtemperaturen zu berechnen. Ferner ist diese *Beziehung sehr bequem zur Berechnung des Verlaufes der TK. in einem größeren Temperaturbereich*, was sonst nur durch sehr genaue Messungen innerhalb des ganzen Bereichs möglich wäre. Wenn p und q bekannt sind, so ergibt sich

$$\alpha_t = \frac{1}{a_{50} + b\,(t - 50)} = \frac{1/a_{50}}{1 + b/a_{50}\,(t - 50^{0})} = \frac{\alpha_{50}}{1 + q_{50}\,(t - 50^{0})}.$$

Durch eine einfache Umrechnung kann natürlich jede andere Temperatur als 50° als Grundtemperatur eingeführt werden. Die Werte von α_{50} sind für die verschiedenen Lösungen in der letzten Reihe der Tab. 5 gegeben.

Tabelle 6.

Temperaturkoeffizient der inneren Reibung von Salzlösungen.

T	Wasser	NaCl			LiCl		
		$m = 1$	$m = 2$	$m = 4$	$m = 0,52$	$m = 2,94$	$m = 10,7$
0	3,56	3,35	3,32	3,29	3,45	3,34	3,80
10	2,90	2,75	2,71	2,72	2,82	2,76	3,15
20	2,44	2,33	2,30	2,32	2,39	2,34	2,70
30	2,11	2,03	1,99	2,02	2,07	2,04	2,35
40	1,86	1,79	1,76	1,79	1,83	1,80	2,09
50	1,66	1,61	1,57	1,61	1,64	1,62	1,88
60	1,50	1,45	1,43	1,46	1,48	1,47	1,71
70	1,37	1,33	1,31	1,34	1,35	1,34	1,56
80	1,26	1,23	1,20	1,24	1,25	1,24	1,44
90	1,16	1,14	1,11	1,14	1,15	1,15	1,34
100	1,08	1,06	1,03	1,07	1,07	1,07	1,25

In der Tab. 6 sind die so berechneten TK. für verschiedene Lösungen im Vergleich mit Wasser zusammengestellt. Während bei den Zuckerlösungen[1]) der TK. überall größer ist, als der des Wassers und stets mit der Konzentration wächst, liegt bei

---

1) Diese sind hier nicht angeführt, weil sie im folgenden nicht gebraucht werden.

den Salzlösungen die Sache weniger einfach. Es tritt zunächst bis zu ziemlich hohen Konzentrationen eine Abnahme des TK. ein, erst bei ganz konzentrierten Lösungen steigt der TK. wieder an. Die Differenzen gegen Wasser sind nach den Ergebnissen von Hosking bei verdünnten Lösungen sehr gering, so daß man bei den von ihm untersuchten Lösungen bis zu 0,1-normal und bei Temperaturen über 20° auch noch bei größerer Konzentration den TK. der inneren Reibung der Lösungen gleich dem des Wassers setzen darf. Es ist danach zu vermuten, daß dies auch für andere Salzlösungen gilt, und im folgenden soll dies angenommen werden. Völlige Sicherheit kann hier natürlich nur durch weitere Messung der Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur gewonnen werden.

II. Über die Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit wäßriger Lösungen.

Wie schon am Eingang gesagt, setzen wir voraus, daß der TK. der Leitfähigkeit (β) aus zwei Teilen besteht: dem TK. der inneren Reibung α und einem meist negativen Glied γ, das hinzutritt, weil das Ion oder seine Umgebung durch die Temperatur eine Veränderung erfährt, die für das Ion charakteristisch ist; wir wollen das Glied γ das „Ionenglied" des TK. nennen. Daß diese Änderung, wie gesagt, zum Entstehen Zeit gebraucht, interessiert uns zunächst bei der folgenden Betrachtung nicht. Wir betrachten also nur den Dauertemperaturkoeffizienten.

Es ist $\beta = \alpha + \gamma$, oder das Ionenglied $\gamma = \beta - \alpha$. α ist, wie wir gesehen haben, nur für wenige Salzlösungen bei größerer Konzentration bekannt, jedoch können wir für alle verdünnten wäßrigen Lösungen, mindestens bis zu $^1/_{10}$-normal herauf, α gleich dem TK. der Fluidität des Wassers setzen. β ist für sehr viele Lösungen bekannt. Für die meisten allerdings nur in einem beschränkten Temperaturintervall (0—40°) und nur für eine kleinere Zahl auch für höhere Temperaturen, insbesondere liegen hier Messungen von R. Schaller[1]) und R. Hosking[2]) vor. Den TK. kann man wie bei der inneren Reibung entweder durch Differenzenbildung in der Umgebung der betreffenden Temperatur bestimmen oder, wenn die Temperaturabhängigkeit der Leit-

---

1) R. Schaller, Ztschr. physik. Ch. **25**. S. 517. 1898.

2) R. Hosking, a. a. O.

fähigkeit β in einer zweigliedrigen Reihe aus den Beobachtungen dargestellt vorliegt, in einfacher Weise berechnen.

Tabelle 7.
(Schaller)

t	Wasser	NaCl			
		$v = 256$		$v = 1024$	
	α	β	$-\gamma$	β	$-\gamma$
32,5	2,04 %	1,82 %	0,22 %	1,86 %	0,18 %
45	1,76	1,52	0,24	1,54	0,22
55	1,59	1,44	0,15	1,39	0,20
65	1,43	1,24	0,19	1,24	0,19
75	1,31	1,11	0,20	1,11	0,20
85	1,21	1,00	0,21	1,03	0,18
94,5	1,12	0,92	0,20	0,95	0,17
Mittel:	—	—	0,20	—	0,19

In der Tab. 7 sind die so berechneten TK. zunächst für NaCl bei den Verdünnungen, $v = 256$ und $v = 1024$ nach Schaller[1]) bei Temperaturen zwischen 30° und 100° zusammengestellt. In Fig. 4 sind die Versuchsergebnisse für $v = 1024$ eingetragen und für Temperaturen unter 30° nach Deguisne[2]) ergänzt. Wie man sieht, *läuft die Kurve für β merklich der α-Kurve des Wassers parallel.* Die Differenz γ ist innerhalb der Fehlergrenze konstant und etwa $= -0,2$ Proz.

Die allermeisten neutralen Salze bei verschiedenen Konzentrationen, viele Basen und auch einige Säuren zeigen das gleiche Verhalten. γ ist negativ, merklich konstant und liegt bei den neutralen Salzen meist um 0,2—0,3, bei den Basen etwa bei 0,5, bei den Säuren bei 0,7 und darüber.

Der Wert von γ ist, wie gesagt, überall negativ mit einer einzigen Ausnahme. Aus den Werten von Deguisne berechnet sich für Na_2CO_3 folgende Tabelle.

Tabelle 8 (vgl. Fig. 4).

t	Na_2CO_3			
	$m = 0,0001$	$m = 0,001$	$m = 0,01$	$m = 0,05$
	γ	γ	γ	γ
8°	− 0,08	+ 0,07	− 0,05	− 0,09
18°	− 0,15	+ 0,10	+ 0,02	− 0,06
28°	− 0,09	+ 0,10	+ 0,06	− 0,02

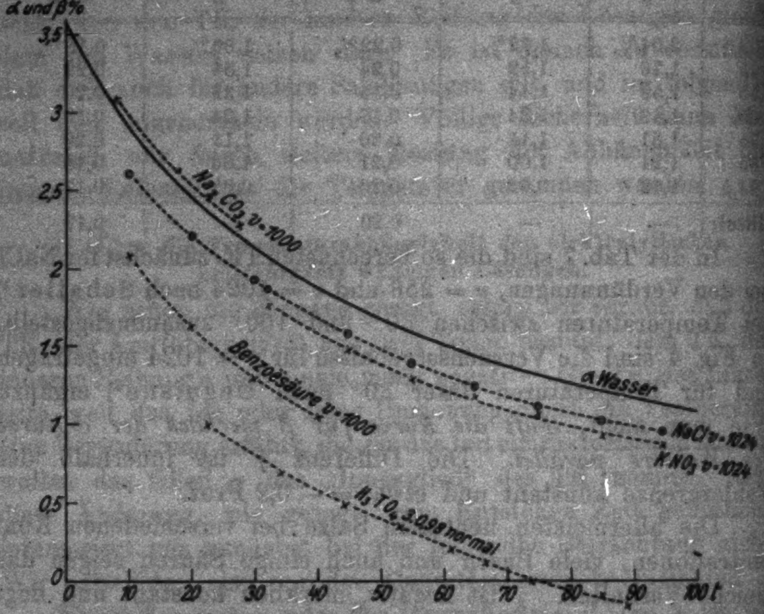
---

1) R. Schaller, a. a. O.

2) C. Deguisne, Diss. Straßburg 1895.

Wir erhalten also für $m = 0{,}001$ und teilweise auch b 0,01 positive Werte von γ. Bei den sehr geringen absolute Beträgen von γ ist es jedoch fraglich, ob der positive We reell ist; die Möglichkeit ist natürlich nicht ausgeschlossen.

Beim Anblick der Kurven der Fig. 4 erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß die zahlenmäßigen Übereinstimmunge



TK. der inneren Reibung des Wassers (α) und TK. der elektrolytischen Leitfähigkeit (β) von Lösungen zwischen 0 und 100° C.

Fig. 4.

zwischen der TK. der innern Reibung und der Leitfähigkeit „rein zufällig" sind.[1] Im Gegenteil dürfte der enge Zusammenhang beider auf das deutlichste aus den Kurven hervortreten.

In der Tab. 9 ist für KCl und KNO_3 ebenfalls nach den Beobachtungen von Schaller die Berechnung durchgeführt, auch hier ist γ innerhalb der Fehlergrenzen von der Temperatur unabhängig und für die beiden Verdünnungen gleich. Der Wert von γ ist für beide Elektrolyte eben merklich höher als für Natriumchlorid.

---

[1] P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. S. 729. 1920.

Tabelle 9.

Temperaturkoeffizient (β) der Leitfähigkeit (nach **Schaller**).

t	Wasser	KCl $v = 256$ $-\gamma$	 $v = 1024$ $-\gamma$	KNO_3 $v = 256$ $-\gamma$	 $v = 1024$ $-\gamma$
32,5°	2,04 %	0,32 %	0,29 %	0,36 %	0,29 %
45	1,76	0,26	0,26	0,26	0,30
55	1,59	0,27	0,21	0,32	0,29
65	1,48	0,26	0,21	0,31	0,25
75	1,31	0,24	0,29	0,28	0,24
85	1,21	0,29	0,25	0,30	0,29
94,5	1,12	0,26	0,23	0,28	0,26
Mittel:	—	0,27	0,25	0,30	0,27

In der folgenden Tab. 10 sind die Werte für einige von **Euler**[1]) zwischen den Temperaturgrenzen 0 und 50° untersuchten organischen Säuren gegeben. γ ist wesentlich größer, besonders bei der o-Toluylsäure.

Tabelle 10.

(**Euler.**)

t	Benzoesäure $v = 1000$ $-\gamma$	 $v = 100$ $-\gamma$	Salicylsäure $v = 600$ $-\gamma$	 $v = 100$ $-\gamma$	o-Toluylsäure $v = 1000$ $-\gamma$	 $v = 150$ $-\gamma$
10	0,81 %	0,81 %	0,75 %	0,62 %	1,26 %	1,29 %
20	0,78	0,78	0,76	0,68	1,20	1,28
30	0,81	0,81	0,74	0,69	1,15	1,20
40	0,79	0,78	0,72	0,69	1,12	1,18

In Tab. 11 ist eine Zusammenstellung der Werte von γ für verschiedene stark verdünnte Salze und Säuren gegeben, die einfach dadurch gewonnen sind, daß der bekannte TK. der Leitfähigkeit bei 18°, wie er in den üblichen Tabellen angegeben wird, von dem TK. der Reibung des Wassers bei 18° $\alpha = 2{,}51$ Proz. abgezogen wurde. Die Zahlen entstammen meist den Versuchen von **Deguisne** und gelten zunächst nur für die Umgebung von 18°.

---

1) H. **Euler**, Ztschr. f. Ph. Ch. **21**. S. 257. 1896.

Tabelle 11.

Lösung	$m = 0{,}0001$ $-\gamma$	$m = 0{,}001$ $-\gamma$	$m = 0{,}01$ $-\gamma$	$m = 0{,}05$ $-\gamma$
NaCl	0,23 %	0,24 %	0,25 %	0,27 %
K_2SO_4 . . .	0,27	0,28	0,31	0,32
BaN_2O_6 . . .	0,29	0,31	0,31	0,29
KCl	0,37	0,34	0,36	—
KOH	—	0,57	0,61	—
HCl	0,85	0,87	0,87	—
HNO_3	0,86	0,88	0,89	—
H_2SO_4	0,84	0,93	1,20	—
H_3PO_4 . . .	0,77	0,92	1,05	1,15

Bei den Säuren liegen die Werte wesentlich höher als bei den Salzen. Auch zeigt sich bei Schwefel- und Phosphorsäure eine starke Zunahme mit der Konzentration; auf beides komme ich weiter unten zurück.

Konzentrierte Lösungen.

Während bei verdünnten Lösungen, solange der TK. der inneren Reibung der Lösung gleich dem des Wassers gesetzt werden kann, sich γ ohne weiteres berechnen läßt, ist dies bei konzentrierten Salzlösungen, bei denen α merklich von den Werten für Wasser abweicht, nicht mehr möglich, und es muß eben α für die betreffende Lösung besonders bestimmt werden. Leider ist dies bisher nur für wenige Lösungen mit der nötigen Genauigkeit geschehen. Vor allem kommen wieder die Versuche von Hosking für NaCl und LiCl-Lösungen in Frage, wobei es sehr günstig ist, daß Hosking gleichzeitig bei denselben Lösungen für den gleichen Temperaturbereich auch die elektrolytische Leitfähigkeit gemessen hat.

In der Tab. 12 ist zunächst als Beispiel Natriumchlorid $m = 4$ gegeben. Wir sehen, daß die Werte von γ um etwa $-0{,}25$ herum schwanken, also kaum merklich größer sind als bei den verdünnten Lösungen, obgleich wir uns hier schon nahe an der Sättigung befinden. Die Werte für die niedrigen Temperaturen erscheinen etwas unsicher und schwankend. Nach den Kohlrauschschen Formeln berechnet sich für dieselben Konzentrationen für 10°: $\gamma = -0{,}30$, 20°: $= -0{,}26$, 30°: $= -0{,}22$, 40°: $= -0{,}19$.

Tabelle 12.

NaCl $m = 4$ (**Hosking**).

t	α	β	$-\gamma$
10	2,72 %	2,36 %	0,36 %
20	2,32	2,06	0,26
30	2,02	1,87	0,15
40	1,79	1,61	0,18
50	1,61	1,41	0,20
60	1,46	1,23	0,23
70	1,34	1,07	0,27
80	1,24	0,99	0,25
90	1,14	0,87	0,27
			Mittel: 0,25

Die folgende ausführliche Tab. 13, für eine Reihe von Konzentrationen von Lithiumchlorid, nach Messungen von **Hosking**, zeigt, daß der TK. der elektrolytischen Leitfähigkeit sich hier durchaus dem der inneren Reibung anpaßt. Die Differenz γ ist innerhalb der Fehlergrenzen für den ganzen Konzentrationsbereich von $m = 0{,}0064$ bis $m = 10{,}7$ merklich konstant $= -0{,}18$. Für diese Salze scheint demnach γ eine nur vom Ion abhängige Konstante zu sein, die in weiten Temperaturgrenzen und für alle Konzentrationen annähernd gleich bleibt. Inwieweit dies allgemein gilt, müßte noch für weitere Lösungen durch genaue Messungen der Temperaturabhängigkeit von γ festgestellt werden.

Tabelle 13.

(**Hosking**.)

t	LiCl $m = 0{,}0064$			LiCl $m = 0{,}103$		LiCl $m = 0{,}52$		
	α(Wasser)	β	$-\gamma$	β	$-\gamma$	α	β	$-\gamma$
10	2,90 %	2,77 %	0,13 %	2,70 %	0,20 %	2,82 %	2,65 %	0,17 %
20	2,44	2,25	0,19	2,26	0,18	2,39	2,21	0,18
30	2,11	1,97	0,14	1,96	0,20	2,07	1,92	0,15
40	1,86	1,73	0,13	1,67	0,19	1,83	1,66	0,17
50	1,66	1,52	0,14	1,54	0,17	1,64	1,47	0,17
60	1,50	1,36	0,14	1,33	0,17	1,48	1,31	0,17
70	1,37	1,20	0,17	1,18	0,19	1,35	1,17	0,18
80	1,26	1,08	0,18	1,07	0,19	1,25	1,05	0,20
90	1,16	0,96	0,20	0,99	0,17	1,15	0,95	0,20
			Mittel: 0,16		0,18			0,18

Tabelle 13 (Fortsetzung).

t	LiCl $m = 2{,}97$			LiCl $m = 10{,}7$		
	α	β	$-\gamma$	α	β	$-\gamma$
10	2,76 %	2,54 %	0,22 %	3,15 %	2,92 %	0,23 %
20	2,34	2,13	0,21	2,70	2,58	0,17
30	2,04	1,85	0,19	2,35	2,26	0,09
40	1,80	1,62	0,18	2,09	1,99	0,10
50	1,62	1,43	0,19	1,88	1,77	0,11
60	1,47	1,27	0,20	1,71	1,56	0,15
70	1,24	1,13	0,21	1,56	1,42	0,14
80	1,34	1,08	0,21	1,44	1,30	0,14
90	1,15	0,93	0,22	1,34	1,14	0,20
		Mittel:	0,20	—	—	0,16

Phosphorsäure, unterphosphorige Säure.

Wir haben schon oben gesehen, daß bei H_3PO_4 und H_3PO_2 γ stark mit der Konzentration wächst. Bei den konzentrierteren Lösungen wird der — negative — Wert von γ schließlich so hoch, daß schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturen $\beta = \alpha + \gamma$ kleiner als Null wird und deshalb die Leitfähigkeit, nachdem sie ein Maximum erreicht hat, mit weiter steigender Temperatur wieder sinkt. Wenn wir

$$\alpha = \frac{1}{a + b t}$$

voraussetzen, so ist die Temperatur des Maximums t_m leicht zu berechnen, es muß sein:

$$\frac{1}{a + b t_m} + \gamma = 0, \quad t_m = -\frac{1}{\gamma b} - \frac{a}{b}.$$

Leider ist meines Wissens die Reibung der Phosphorsäure und der unterphosphorigen Säure bei verschiedenen Temperaturen bisher noch nicht untersucht; nehmen wir vorerst für unsere Berechnung den TK. der Reibung gleich dem des Wassers an, so wird:

$$t_m = -\frac{1{,}55}{\gamma} - 43{,}6.$$

Arrhenius[1]) hat, ausgehend von der Dissoziationstheorie, ebenfalls ein Maximum der Leitfähigkeit vorausgesagt und hat auch für die Temperatur t_m eine ähnliche Gleichung aufgestellt, worin nur die Konstanten etwas abweichende Bedeutungen haben. Seine Theorie hat er dann für unterphosphorige Säure 1,104 normal und Phorphorsäure 3,09 normal durch eingehende Messungen bei verschiedenen Temperaturen geprüft. In der Tab. 14 (vgl. auch Fig. 4) sind die Beobachtungen von **Arrhenius** angegeben und daraus γ zu 0,016 und 0,013 berechnet.

---

[1]) S. Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. 4. S. 112. 1889.

Tabelle 14.

Phosphorsäure und unterphosphorige Säure (Arrhenius).

H_3PO_4 3·0,98 normal				H_3PO_2 1,014 normal			
t	α (Wasser)	β	$-\gamma$	t	α (Wasser)	β	$-\gamma$
22,5	2,33	+ 1,00	1,33	32	2,06	+ 0,45	1,61
34	2,03	+ 0,70	1,33	39	1,89	+ 0,25	1,64
44	1,78	+ 0,48	1,30	44	1,78	+ 0,17	1,61
53	1,61	+ 0,34	1,27	49	1,68	+ 0,11	1,57
61	1,49	+ 0,20	1,29	54	1,59	± 0,00	1,59
66,5	1,41	+ 0,12	1,29	59,5	1,52	− 0,08	1,60
74	1,32	± 0,00	1,32	65	1,43	− 0,15	1,58
80,5	1,25	− 0,08	1,33	70	1,37	− 0,25	1,62
85	1,21	− 0,08	1.29	75	1,31	− 0,32	1,63
89	1,17	− 0,19	1,34	79	1,27	− 0,37	1,64
				83	1,23	− 0,40	1,63
				87	1,18	− 0,38	1,56

Aus der obigen Formel folgt für:

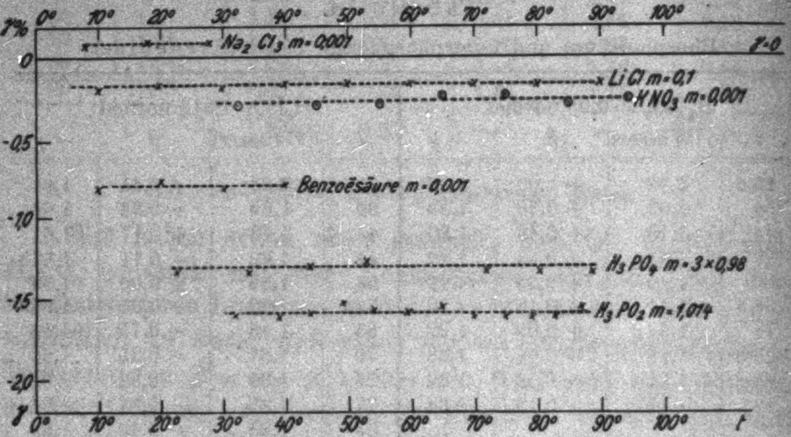
$$H_3O_2P \quad t_m = \frac{1,55}{0,016} - 43,6 = 53,5^{\circ},$$

$$H_3PO_4 \quad t_m = \frac{1,55}{0,0130} - 43,6 = 75,4^{\circ}.$$

Die Durchgänge durch Null ergeben sich aus den Beobachtungen von **Arrhenius** zu 54,5 und 75°. In den obigen Zahlen ist insofern eine Unsicherheit enthalten, als, wie oben erwähnt, der TK. der inneren Reibung des Wassers und nicht der der Lösung der Berechnung von γ zugrunde gelegt wird. Jedoch sind die TK. bei nicht allzu konzentrierten Lösungen, wie gesagt, nicht sehr von dem des Wassers verschieden; nehmen wir z. B. an, daß der Verlauf des TK. bei diesen Lösungen wie bei NaCl $m = 2$ verliefe, so ergibt die Rechnung die Maximumtemperaturen $t_m = 53,6$ und 78°, also ist die Wirkung nicht sehr groß.

Lösungen, bei denen γ von der Temperatur abhängig ist.

Wie schon mehrfach erwähnt, ist in der Regel γ in weiten Grenzen von der Temperatur nicht merklich abhängig. In der Fig. 5 sind für eine Anzahl von Lösungen die gefundenen Werte für γ eingetragen und man sieht, daß sie nur wenig von den eingezeichneten Graden abweichen. Bei niedrigen Temperaturen zwischen 0 und 20° scheint jedoch eine gewisse Neigung zu bestehen, daß γ hier etwas mit abnehmender Temperatur ansteigt, so z. B. bei NaCl $m = 4$ (vgl. Tab. 12).



Temperaturabhängigkeit von γ.

Fig. 5.

Deutlicher tritt bei einigen Säuren und sauren Salzen die Temperaturabhängigkeit hervor, z. B. bei HCl, H_2SO_4, $KHSO_4$, wie aus den folgenden Tabb. 15—17 zu entnehmen ist.

Tabelle 15.

(Deguisne).

	HCl		H_2SO_4		
	$m = 0{,}0001$	$m = 0{,}01$	$m - 0{,}0001$	$m = 0{,}001$	$m = 0{,}01$
10	0,92	0,98	0,94	1,02	1,40
20	0,83	0,86	0,83	0,92	1,21
30	0,70	0,77	0,74	0,85	0,90

Tabelle 16.

(Grotrian).

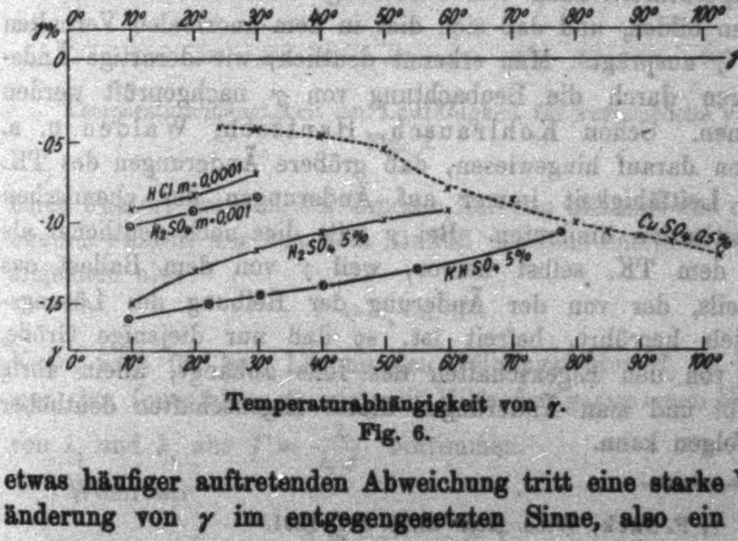
t	H_2SO_4	
	5 % $m = 1,05$ $-\gamma$	10 % $m = 2,08$ $-\gamma$
10	1,50	1,40
20	1,30	1,22
30	1,17	1,09
40	1,07	1,01
50	0,99	0,94
60	0,93	0,89

Tabelle 17.

(Kohlrausch).

t	5 % $KHSO_4$		
	α	β	$-\gamma$
9,3	2,94	1,34	1,60
22,3	2,37	0,86	1,51
30,2	2,11	0,64	1,47
41,2	1,83	0,44	1,39
55,0	1,58	0,28	1,30
78,1	1,28	0,28	1,05

Diese Eigenschaft ebenso wie der hohe Wert von γ scheint vor allem mit dem H-Ion verknüpft zu sein. (Außer dieser etwas häufiger auftretenden Abweichung tritt eine starke Veränderung von γ im entgegengesetzten Sinne, also ein An-



Temperaturabhängigkeit von γ.

Fig. 6.

wachsen mit steigender Temperatur nach den Messungen von **Kohlrausch** und **Sack** noch bei $CuSO_4$[1]) ein, vgl. Tab. 18.)

Tabelle 18.
(Sack).

t	0,5% $CuSO_4$ α	β	$-\gamma$
24	2,31	1,90	0,41
30	2,11	1,67	0,44
40	1,86	1,38	0,48
50	1,66	1,09	0,57
60	1,50	0,70	0,80
70	1,37	0,51	0,86
80	1,16	0,26	1,00
85	1,21	0,14	1,07
90	1,19	0,07	1,09
95	1,12	±0,00	1,12
103	1,05	−0,16	1,21

Diese verschiedenen Abweichungen sind in Fig. 6 dargestellt. Der Vergleich mit der Fig. 5 macht es wahrscheinlich, daß es sich hier um besondere, von dem normalen Verlauf abweichende Wirkungen handelt, insbesondere bei $CuSO_4$. Es ist wohl unzweifelhaft, daß das Ion selbst durch die Temperaturerhöhung eine Änderung erfährt, z. B. sich neue Ionen bilden, und daß sich dies in dem anormalen Verhalten von γ ausprägt. Man erkennt deutlich, wie derartige Änderungen durch die Beobachtung von γ nachgeprüft werden können. Schon **Kohlrausch**, **Hantzsch**, **Walden** u. a. haben darauf hingewiesen, daß größere Änderungen des TK. der Leitfähigkeit immer auf Änderungen der chemischen Konstitution hindeuten. Bei γ tritt dies noch deutlicher als bei dem TK. selbst hervor, weil γ von dem Ballast des Anteils, der von der Änderung der Reibung des Lösungsmittels herrührt, befreit ist, so daß nur diejenige Größe, die von den Eigenschaften des Ions abhängt, allein übrig bleibt und man Änderungen dieser Eigenschaften deutlicher verfolgen kann.

---

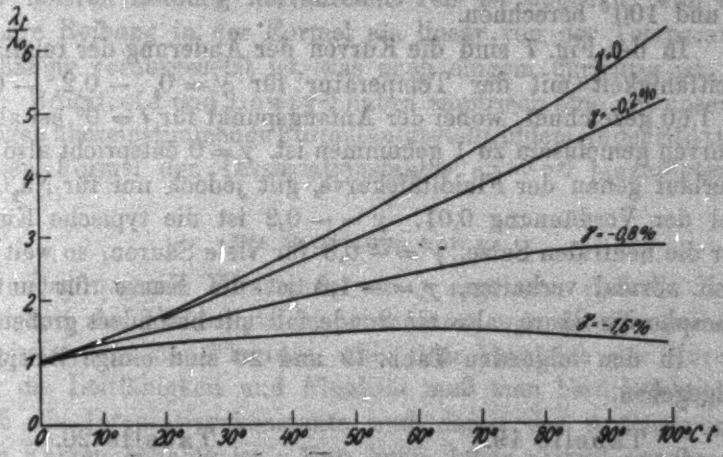
[1] P. Sack, Wied. Ann. 43. S. 212. 1891.

Berechnung der Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit aus dem Temperaturkoeffizienten.

Wie oben bei der inneren Reibung, so kann auch die Leitfähigkeit selbst durch Integration aus ihrem TK. hergeleitet werden.

Nachdem es bei dem TK. β gelungen war, die beiden Anteile — den TK. der inneren Reibung α und das Ionenglied γ — voneinander zu trennen, so erhält man entsprechend bei der Integration der Gleichung:

$$\frac{1}{\lambda_t} \cdot \frac{d\lambda_t}{dt} = \beta = \alpha + \gamma$$



Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für verschiedene γ.

Fig. 7.

einen Faktor, der von der inneren Reibung abhängt und einen zweiten Faktor, der von dem Einfluß des Ions herrührt. Ganz allgemein also:

$$\lambda_t = \lambda_\tau \cdot A \cdot \Gamma .$$

Kennt man für eine Lösung den Reibungsfaktor A, so kann man den Ionenfaktor Γ jetzt mit Hilfe der gemessenen Werte von λ_t und λ_τ aus $\Gamma = \frac{\lambda_t}{\lambda_\tau A}$ bestimmen.

Wenn wir

$$\beta = \frac{1}{a + bt} + \gamma$$

setzen und γ als konstant annehmen, so führt die Integration zu folgendem sehr einfachen Resultat:

$$\lambda_t = \lambda_\tau \{1 + q_\tau (t - \tau)\}^p e^{\gamma(t-\tau)},$$

worin wie oben

$$q_\tau = \frac{b}{a_\tau}, \quad p = \frac{1}{b}$$

ist. Da q_τ und p für verdünnte Lösungen gleich den Werten bei Wasser, also bekannt sind, so hängt hier die Änderung der Leitfähigkeit der verschiedenen Lösungen mit der Temperatur nur von einer einzigen charakteristischen Konstanten γ ab, und man kann sie daraus für beliebige Temperaturen zwischen 0 und 100° berechnen.

In der Fig. 7 sind die Kurven der Änderung der relativen Leitfähigkeit mit der Temperatur für $\gamma = 0$, $-0{,}2$, $-0{,}8$, $-1{,}60$ gezeichnet, wobei der Anfangspunkt für $t = 0^0$ bei allen Kurven gemeinsam zu 1 genommen ist. $\gamma = 0$ entspricht also im Verlauf genau der Fluiditätskurve, gilt jedoch nur für Na_2CO_3 bei der Verdünnung 0,01. $\gamma = -0{,}2$ ist die typische Kurve für die neutralen Salze, $\gamma = -0{,}8$ für viele Säuren, so weit sie sich normal verhalten, $\gamma = -1{,}6$ ist die Kurve für unterphosphorige Säure, also ein Sonderfall mit besonders großem γ.

In den folgenden Tabb. 19 und 20 sind einige Beispiele angegeben.

Tabelle 19.
(Schaller).

t	NaCl	
	$v = 1024$	$\gamma = -0{,}19\%$
25	117,0	116,8
40	153,4	154,6
50	180,3	180,3
60	207,3	207,2
70	234,7	234,8
80	263,2	262,5
90	290,4	291,2
99	315,6	317,2

Tabelle 20.
(Arrhenius).

t	H_3PO_2	
	$m = 1{,}014$	$\gamma = -1{,}60\%$
25	1110	1110
34	1163	1161
39	1183	1182
44	1196	1198
49	1202	1202
54	1206	1206
59	1202	1202
65	1194	1195
71	1178	1181
75	1165	1166
79	1151	1152
83	1132	1132
87	1117	1115
91	1098	1099

Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch ist so gut, wie man sie nur irgend erwarten kann, die Abweichungen liegen innerhalb der Beobachtungsfehler und sind so gering, daß man sie durch eine Zeichnung kaum mehr sichtbar machen kann.

Die aus der Dissoziationstheorie von Arrhenius[1]) aufgestellte Formel:

$$\lambda_t = A\{1 - c(t - \tau)\} e^{-b(t-\tau)}$$

ist ähnlich aufgebaut, nur haben, wie gesagt, die Konstanten eine andere, nicht so übersichtliche Bedeutung und der von der inneren Reibung herrührende Teil ist ungenau, weil die innere Reibung in der Formel als linear von der Temperatur abhängig vorausgesetzt ist, was nach obigem unrichtig ist.

Bousfield und Lowry[2]) haben empirisch eine mit unserer obigen übereinstimmende Formel aufgestellt, indem sie der Slotteschen Formel den Dissoziationsfaktor $e^{-b(t-\tau)}$ hinzufügten.[3])

Die Bedeutung von γ.

Das negative Vorzeichen von γ sagt aus, daß die Leitfähigkeit der Elektrolyte nicht so stark mit der Temperatur zunimmt, wie die Fluidität. Bei dem Vergleich der Kurven für die Leitfähigkeit und Fluidität muß man berücksichtigen, daß die Integrationskonstante und damit der Anfangspunkt der Kurven beliebig ist. Man kann daher sowohl annehmen, daß die Leitfähigkeit aus irgendeinem Grunde größer ist, als sie der Fluidität entspräche, und daß die Differenz allmählich mit steigender Temperatur kleiner wird, oder auch, daß die Leitfähigkeit kleiner ist, als sie der Fluidität entspräche, und daß diese Differenz mit steigender Temperatur wächst.

---

1) S. Arrhenius, a. a. O.

2) W. R. Bousfield u. T. M. Lowry, Proc. Royal Soc. 74. S. 280. 1905.

3) R. Hosking, Phil. Mag. 1904, S. 481, empfiehlt an Stelle dieser Formel auch für die Leitfähigkeit die für die Fluidität gültige Formel von Slotte zu benutzen. Da jedoch die Slottesche Formel die lineare Beziehung des TK. $\alpha = \frac{1}{a + b\,t}$ voraussetzt, $\beta = \frac{1}{a + b\,t} + \gamma$ aber diese lineare Beziehung nicht erfüllt, so kann auch die Slottesche Formel nicht für die Darstellung der Leitfähigkeit dienen.

Wenn man von den groben Änderungen von γ absieht, wie sie z. B. durch Auftreten neuer Ionen eintreten, so ist die Erscheinung in ihrer normalen Form (vgl. Figg. 4 und 5) so allgemein und so regelmäßig, daß man als ihren Grund ebenfalls eine allgemeine mit der Temperatur regelmäßig verbundene Änderung annehmen muß. Dabei ist zu berücksichtigen, daß, wie oben erwähnt, nach den Versuchen von J. Malsch und mir γ zum Entstehen Zeit gebraucht und nicht zugleich mit der Temperaturerhöhung auftritt. Und weiter, daß γ bei kleinen Ionen (H, OH) größer ist als bei den größeren Ionen. Es seien hier einige Erklärungsmöglichkeiten genannt:

1. Die Dissoziationstheorie erklärt die Erscheinung, wenn man annimmt, daß der Dissoziationsgrad mit der Temperatur abnimmt.

2. Die Hydratationstheorie erklärt die Erscheinung, wenn man annimmt, daß die Hydratation mit der Temperatur zunimmt.

3. Um aus der elektrischen Theorie von Born und Debye die Erscheinung herleiten zu können, mußte man annehmen, daß infolge der Temperaturerhöhung und der stärkeren Bewegung der Moleküle die elektrischen Wirkungen zwischen Ion und Lösungsmittel sich so ändern, daß die Beweglichkeit mit der Temperatur abnimmt.

4. Eine Abnahme der Polymerisation des Wassers mit steigender Temperatur würde nach der gaskinetischen Theorie von Lenard[1]) die Steigerung von γ bei kleinen Ionen erklären. Nach dieser Theorie hängt die Beweglichkeit der Ionen von dem Verhältnis der Masse des Ions zu der des Wassermoleküls ab, und sinkt, wenn dieses Verhältnis bei der Depolymerisation größer wird.

Dissoziation, Hydratation und Depolymerisation dürften Zeit zu ihrer Entstehung gebrauchen, so daß sie hinter der Temperatur nachhinken. Bei der Änderung der elektrischen Wirkungen erscheint ein derartiges Nachhinken nicht wahrscheinlich, weil die Änderungen direkt mit der Bewegung der Moleküle verknüpft sind. Andererseits sind eine Abnahme des Dissoziationsgrades und eine Zunahme der Hydratation mit steigender Temperatur nicht leicht verständlich. Die Polymerisation erklärt bei Annahme der gaskinetischen Theorie wohl das verschiedene Verhalten verschieden großer Ionen, jedoch ist die direkte Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Fluidität nach Lenard gaskinetisch sehr schwer deutbar.

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. S. 731. 1920.

Es möge hier genügen, auf diese verschiedenen Schwierigkeiten der Erklärungen hingewiesen zu haben. Die nächste Aufgabe ist, mehr experimentelles Material über die Abhängigkeit von γ von der Konzentration, der Zeit und der Temperatur zu gewinnen.

Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden älteren Beobachtungen über die Abhängigkeit der Fluidität einerseits, der Leitfähigkeit andererseits von der Temperatur lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der TK. der Fluidität (α) von Wasser und wäßrigen Lösungen läßt sich durch die Formel:

$$\alpha = \frac{1}{a + b\,t}$$

darstellen. Die Integration ergibt für die Fluidität den Ausdruck:

$$Fl_t = Fl_\tau \{1 + q_\tau (t - \tau)\}^p ,$$

worin

$$p = \frac{1}{b}, \quad q_\tau = \frac{b}{a_\tau}$$

ist. Die Übereinstimmung dieser Formeln mit den Messungen von Hosking wird nachgewiesen.

2. Der TK. der elektrischen Leitfähigkeit β in seiner Abhängigkeit von der Temperatur läuft in der Regel parallel der Kurve für α, so daß innerhalb der Temperaturgrenzen 0—100° die Beziehung $\beta = \alpha + \gamma$ besteht. γ ist mit einer einzigen Ausnahme negativ und besitzt für neutrale Salze ungefähr den Wert $-0{,}2$ bis $-0{,}3$; für Basen $-0{,}5$ bis $-0{,}7$ und für Säuren $-0{,}8$ bis $-1{,}6$. γ ist eine für das Ion charakteristische Größe.

3. Bei den meisten Lösungen ist γ innerhalb der Meßfehler von der Temperatur unabhängig und ändert sich auch

wenig oder gar nicht mit der Konzentration. Nur bei einigen Säuren und sauren Salzen sind größere Änderungen vorhanden, die vermutlich mit Änderung der chemischen Konstitution des Ions verbunden sind.

4. Bei der Integration von:

$$\beta = \frac{1}{\lambda_t} \frac{d\lambda_t}{dt} = \frac{1}{a + b\,t} + \gamma$$

erhält man für die Leitfähigkeit den Ausdruck:

$$\lambda_t = \lambda_\tau \{1 + q_\tau (t - \tau)\}^p e^{\gamma(t - \tau)},$$

worin $\{1 + q_\tau (\tau - t)\}^p$ die Abhängigkeit der Fluidität der Lösung von der Temperatur darstellt und der letzte Faktor $e^{\gamma(t - \tau)}$ von der Natur des Ions abhängig ist.

Die Formeln für β und λ werden ebenfalls an Hand der vorhandenen Beobachtungen geprüft und bestätigt.

Jena, Physikal. Inst. d. Univ., 14. Juli 1925.

(Eingegangen am 16. Juli 1925.)

7. *Bemerkung zur Arbeit des Hrn. A. Ramspeck: „Anomalien der accidentellen Doppelbrechung beim Zelluloid“*[1];
von Paul Heymans.

Hr. **Ramspeck** schließt seine Betrachtungen mit der Behauptung, daß „Zelluloid eine vollkommen ungeeignete Substanz ist, um an Platten aus diesem Material aus der Verteilung der Doppelbrechung bei gegebenen elastischen Beanspruchungen Schlüsse auf die Verteilung der inneren Spannungen zu ziehen.“

Ich möchte Verwahrung gegen diese Behauptung einlegen, und vertrete den Standpunkt: Hrn. **Ramspecks** Auffassung zeigt, daß er selbst mit der Methode der Photoelastizität, die er kritisiert, nicht genügend vertraut ist.

Die photoelastische Methode bestimmt nämlich die Spannungsverteilung innerhalb eines Zelluloidmodells aus der Aufnahme[2]) folgender Bänder:

1. der isoklinen Bänder mit geradlinig polarisiertem Licht;
2. der isochromatischen Bänder mit zirkular polarisiertem Licht und bestimmt
3. die Größe der Hauptspannungsunterschiede, die diesen isochromatischen Bändern entsprechen.

Die Lage der isoklinen Bänder, welche weiter die Hauptspannungslinien ergeben, ist unabhängig von der Größe der Doppelbrechung. Das heißt, daß die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Zeit auf die Bestimmung der Hauptspannungslinien keinen Einfluß hat.

Dasselbe gilt für die Lage der isochromatischen Bänder, welche die Örter gleicher relativer Phasenverzögerung sind. Die Größe der Verzögerung, welche von einer gegebenen Differenz der Hauptspannungen verursacht wird, ändert sich zwar, wenn die accidentelle Doppelbrechung sich zeitlich ändert. Aber die richtige Anwendung der Kompensationsmethode in der Photoelastizität[1]) zur Bestimmung der Hauptdruckdifferenzen in den verschiedenen isochromatischen Bändern ergibt eine von der möglichen zeitlichen Änderung der Doppelbrechung unabhängige Messung, da die Änderung im gleichen Material konstant ist. Ein Beispiel wird das in einfacher Weise illustrieren: Durch das gewöhnliche Vergleichsglied kann man die Verzögerung von einer gegebenen Faserspannung einer eben gebogenen Zelluloidplatte kompensieren. Die Kompensation wird sich mit wachsender Zeit aufrecht erhalten. Dies zeigt, daß eine zeitliche Änderung der Doppelbrechung das Ergebnis nicht beeinflußt, da die Ablesung der Größe der Hauptspannungsdifferenzen die gleiche bleibt.

---

[1] A. **Ramspeck**, Ann. d. Phys. 74. Heft 8. S. 222. 1924.

[2] L. N. G. **Filon**, On the Graphical Determination of Stress from Photoelastic Observations, Engineering. 116. S. 511.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß Hr. Ramspeck eine große Anzahl Arbeiten nicht zu kennen scheint, die in den letzten 12 Jahren über den Gegenstand veröffentlicht wurden von M. Mesnager, E. G. Coker, L. N. G. Filon, A. L. Kimball jr. und vom Verfasser dieser Erwiderung. Ferner stellt ein Teil von Hrn. Ramspecks Arbeit eine Wiederholung der Arbeiten der genannten Verfasser dar.

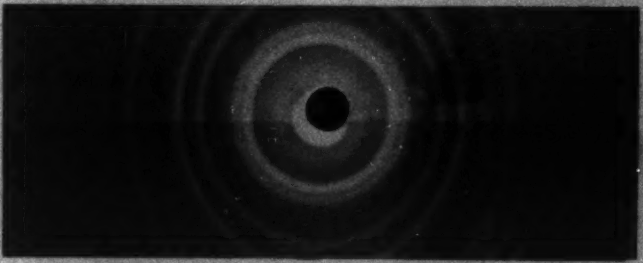
Cambridge, Massachusetts, U. S. A.,
Massachusetts Institute of Technology, Departement of Physics.
Dezember 1924.

---

[1]) Vgl. z. B. P. Heymans, La Photo-Elasticimetrie, Bull. Soc. Belge. Ing., Tome II, No. 2, August 1921. — Photoelasticity and its Applications to Engineering Problems, Tech. Eng. News, Mass. Inst. Technology, Cambridge, Mass., U. S. A., June 1922. — Stress Distribution in Electric Railway Motor Pinions as Determined by the Photo-Elastic Method, Transactions of the American Society of Mechanical Engineers, 1922.

(Eingegangen 24. Januar 1925.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

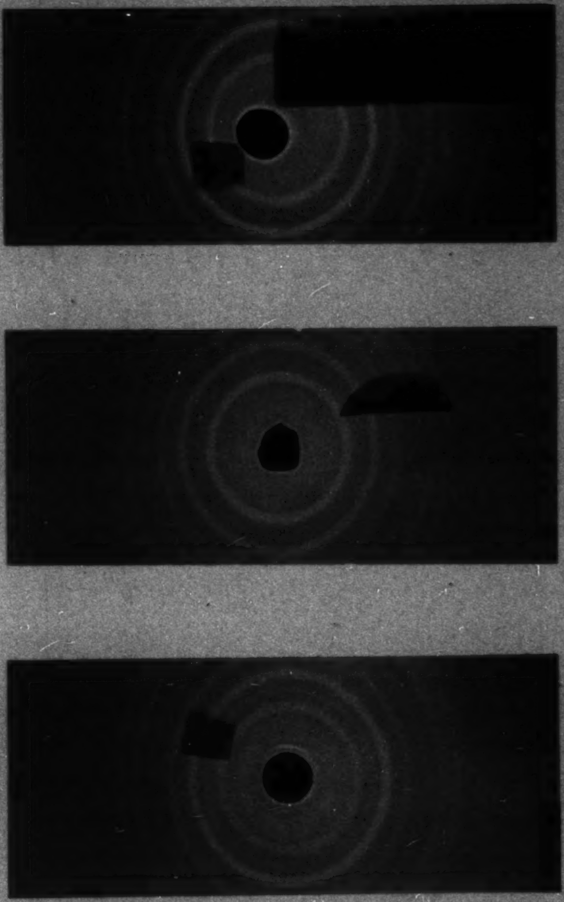


Silber, erhalten durch Belichten, Entwickeln und Fixieren einer technischen Trockenplatte.

Fig. 5.

R. Blunck u. P. P. Koch.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY



Unbelichtetes Bromsilber
(technische Trockenplatte)

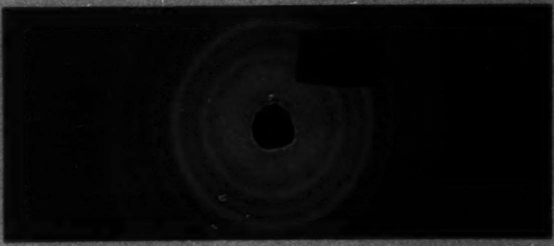
Unbelichtetes Bromsilber
(bindemittelfrei)

c) Belichtetes Bromsilber
(technische Trockenplatte)

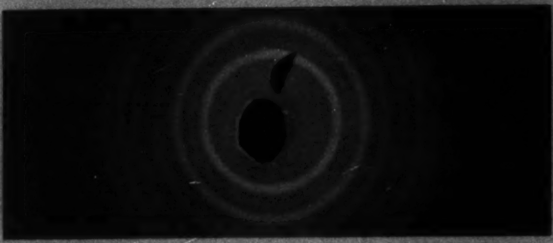
Fig. 2.

P. P. Koch u. H. Vogler.

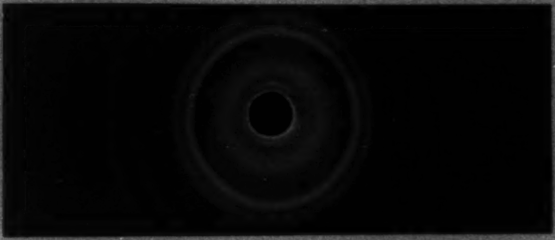
OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY



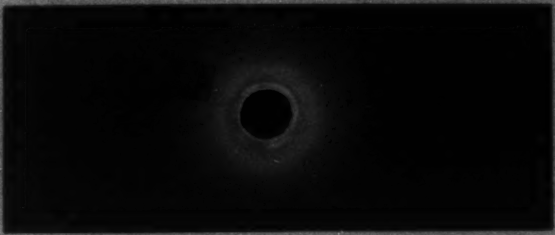
Unter Natriumnitrit belichtetes Bromsilber
echnische Trockenplatte)



) Belichtetes Bromsilber
(bindemittelfrei)



Belichtetes, danach fixiertes
Bromsilber
technische Trockenplatte)



g) Gelatine
(technische Trockenplatte)

Fig. 2.

P. P. Koch u. H. Vogler.

1925. № 14.

ANNALEN DER PHYSIK.
VIERTE FOLGE. BAND 77.

---

1. *Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen und Erwiderung an F. Kottler*[1];

von W. v. Ignatowsky.

Inhaltsverzeichnis: I. *Berechnung der Beugung an schwarzen Schirmen für verschiedene Fälle.* § 1. Allgemeine Betrachtungen. — § 2. Weitere Betrachtungen. — § 3. Beugung an einer kreisrunden schwarzen Scheibe und an einer schwarzen Ebene mit einer kreisrunden Öffnung. — § 4. Beugung an einem schwarzen Streifen und an einer schwarzen Ebene mit einem Spalt. — § 5. Addition der Beugungserscheinungen und das Babinetsche Theorem. — § 6. Beugung an einem Gitter. — § 7. Einige Folgerungen. — § 8. Einführung anderer Sprungwerte. — § 9. Folgerungen aus dem vorhergehenden und Bemerkungen zu den Kottlerschen Sprungwerten.

II. *Die Beugung an einer Halbebene.* § 10. Die Energieströmung an der Halbebene bei den Kottlerschen Annahmen. — § 11. Kritik der Kottlerschen Behandlung der schwarzen Halbebene. — § 12. Aufstellung der charakteristischen Bedingungen der „Schwärze" einer Halbebene. — § 13. Die Sommerfeldsche zweiwertige Lösung für die schwarze Halbebene. — § 14. Schlußbemerkungen zu den Kottlerschen Sprungwerten. — § 15. Betrachtungen über beliebige unendlich dünne schwarze Schirme.

Anhang: Erwiderung an F. Kottler.

In der vorliegenden Arbeit berechnete ich die Beugung an schwarzen Schirmen, nach der Auffassung von F. Kottler, für eine kreisrunde Scheibe, eine ebensolche Öffnung, Ringe, Spalt, Streifen und Gitter. Hierzu benutzte ich die von mir für andere Zwecke gemachten Untersuchungen (siehe Anmerkung zu § 9) und gebe deshalb hier nur die Resultate an, wie ich überhaupt die Zwischenrechnungen meistens wegen Raummangel vermeide, da es mir ja nicht auf diese ankommt, sondern auf die Schlüsse, die aus den angeführten Resultaten folgen.

---

[1] F. Kottler, „Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen", Ann. d. Phys. 70. S. 405. 1923, zitiert als Arbeit A und „Elektromagnetische Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen", Ann. d. Phys. 71. S. 457. 1923, zitiert als Arbeit B.

Die Konsequenzen, die sich bei der Beugung am Gitter und an der schwarzen Halbebene ergaben, führten mich zu dem Schluß, daß die Auffassung von Kottler der Beugung an schwarzen Schirmen als eines Sprungwertproblems nicht haltbar sein kann.

Ich stellte deshalb in § 12 andere Bedingungen auf, die charakteristisch für eine schwarze Halbebene sein sollen und aus welchen folgt, daß die Sommerfeldsche zweiwertige Lösung diejenige ist, welche einer schwarzen Halbebene entspricht, wie dies aus § 13 ersichtlich wird.

Auf Grund des obigen und der allgemeinen Betrachtungen des § 15 komme ich nun zu dem folgenden Schluß:

„Das Problem der Beugung an schwarzen Schirmen kann nicht als Sprungwertproblem, bei vorher angegebenen Sprungwerten, betrachtet werden, sondern es müssen die Bedingungen der „Schwärze“ für jeden Schirm besonders untersucht werden, unter Berücksichtigung des Babinetschen Theorems für den nichtphysikalischen Raum.“

Bei allen Betrachtungen benutzte ich die von Kottler eingeführten Begriffe des physikalischen bzw. nichtphysikalischen Raumes (Arbeit A, § 5), wobei die Kommunikation zwischen diesen Räumen durch den schwarzen Schirm hergestellt wird.

Im Anhang endlich habe ich Hrn. Kottler auf die Bemerkungen, die er bezüglich einiger meiner Arbeiten gemacht hat, erwidert.

I. Berechnung der Beugung an schwarzen Schirmen für verschiedene Fälle.

§ 1. Allgemeine Betrachtungen.

Im folgenden werden wir nur solche Zustände betrachten, welche periodisch in der Zeit sind, und deshalb überall den Faktor $e^{i\omega t}$ streichen.

Außerdem nehmen wir der Einfachheit halber an, daß sich alle Vorgänge im Vakuum abspielen.

Es ist:

$$\omega = \frac{2\pi}{T}; \quad \varkappa = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{1}$$

($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec = Lichtgeschwindigkeit, λ = Wellenlänge und T ist die Periode).

Es lauten dann die Maxwellschen Gleichungen, im absoluten elektromagnetischen Maßsystem:

$$\frac{i\varkappa}{c}\mathfrak{E} = \operatorname{rot}\mathfrak{H}; \quad - i\varkappa c\,\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{E}, \tag{2}$$

woraus folgt:

$$\operatorname{div}\mathfrak{E} = 0; \qquad \operatorname{div}\mathfrak{H} = 0. \tag{3}$$

Ferner ergibt sich aus (2) und (3):

$$\varkappa^2\mathfrak{E} = \operatorname{rot}^2\mathfrak{E} = -\nabla^2\mathfrak{E} \tag{4}$$

und ein analoger Ausdruck für $\mathfrak{H}$.

Dieses wird die *vektorische* Wellengleichung für $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$ sein. Für die Komponente u von $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$, nach einer beliebigen, aber konstanten Richtung, erhalten wir aus (4) die *skalare* Wellengleichung

$$\operatorname{div}\nabla u + \varkappa^2 u = 0. \tag{5}$$

Ist ein Vektor $\mathfrak{B}$ innerhalb eines Volumens V mit der Oberfläche F endlich und stetig, zusammen mit den ersten und zweiten Derivierten nach den Koordinaten, so haben wir allgemein[1]):

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{B} = {} & \frac{1}{4\pi}\int\limits_V \frac{\operatorname{rot}^2\mathfrak{B} + b^2\frac{\partial^2\mathfrak{B}}{\partial t^2}}{r_{t+br}}\,dv - \frac{\nabla}{4\pi}\int\limits_V \frac{\operatorname{div}\mathfrak{B}}{r_{t+br}}\,dv \\ & + \frac{\nabla}{4\pi}\int\limits_F \frac{\mathfrak{B}\mathfrak{n}}{r_{t+br}}\,df + \frac{\operatorname{rot}}{4\pi}\int\limits_F \frac{[\mathfrak{B}\mathfrak{n}]}{r}\,df - \frac{1}{4\pi}\int\limits_F \frac{[\mathfrak{n}\operatorname{rot}\mathfrak{B}]}{r_{t+br}}\,df, \end{aligned}\right. \tag{6}$$

wo $\mathfrak{n}$ die *äußere* Normale und b eine Konstante bedeutet. r ist die Entfernung vom Aufpunkt bis zu einem Volumen bzw. Flächenelement, wobei der Aufpunkt innerhalb des Volumens V gedacht ist.

Der Index $t + br$ bedeutet, daß nach Ausführung der entsprechenden Operationen unter den Integralen statt t die Größe $t + br$ zu setzen ist.

Machen wir in (6) $\mathfrak{B} = \mathfrak{E}$, $b = -\frac{1}{c}$ und gehen dann zu

---

[1] W. v. Ignatowsky, „Die Vektoranalysis und ihre Anwendung in der theoretischen Physik", Teubner, Leipzig 1909, Bd. I, S. 55, Formel (140). In der jetzt erscheinenden dritten Auflage ist die Ableitung dieser Formel bedeutend vereinfacht.

zeitlich periodischen Zuständen über, so erhalten wir infolg
von (2) bis (4):

$$\mathfrak{E} = \frac{\nabla}{4\pi}\int_F \frac{\mathfrak{E}\mathfrak{n}}{r} e^{-i\varkappa r} df - \operatorname{rot}\mathfrak{M} + ic\varkappa\mathfrak{N} \tag{7}$$

und analog:

$$\mathfrak{H} = \frac{\nabla}{4\pi}\int_F \frac{\mathfrak{H}\mathfrak{n}}{r} e^{-i\varkappa r} df - \operatorname{rot}\mathfrak{N} - \frac{i\varkappa}{c}\mathfrak{M}, \tag{7a}$$

wobei:

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{4\pi}\int_F \frac{[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}]}{r} e^{-i\varkappa r} df; \quad \mathfrak{N} = \frac{1}{4\pi}\int_F \frac{[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}]}{r} e^{-i\varkappa r} df \tag{8}$$

bedeuten.

Nehmen wir nun den Rotor von den Gleichungen (7) und
beachten (2), so ergibt sich:

$$\mathfrak{E} = \frac{ic}{\varkappa}\operatorname{rot}^2\mathfrak{N} - \operatorname{rot}\mathfrak{M}; \quad \mathfrak{H} = -\frac{i}{c\varkappa}\operatorname{rot}^2\mathfrak{M} - \operatorname{rot}\mathfrak{N}. \tag{9}$$

Wir bezeichnen ferner:

$$p = \frac{1}{4\pi}\int_F \mathfrak{E}\mathfrak{n}\cdot\frac{e^{-i\varkappa r}}{r} df; \quad m = \frac{1}{4\pi}\int_F \mathfrak{H}\mathfrak{n}\frac{e^{-i\varkappa r}}{r} df. \tag{10}$$

Alle vier Größen $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, p und m genügen der vektorischen
bzw. der skalaren Wellengleichung, z. B.:

$$\varkappa^2\mathfrak{N} + \nabla^2\mathfrak{N} = 0; \quad \varkappa^2 p + \nabla^2 p = 0. \tag{11}$$

Nehmen wir deshalb div von (7) bzw. (7a), so folgt,
wegen (8):

$$\frac{ic}{\varkappa}\operatorname{div}\mathfrak{N} = p; \quad -\frac{i}{c\varkappa}\operatorname{div}\mathfrak{M} = m. \tag{12}$$

Unter Beachtung der Beziehung:

$$\operatorname{rot}^2\mathfrak{A} = \nabla\operatorname{div}\mathfrak{A} - \nabla^2\mathfrak{A} \tag{13}$$

können wir z. B. schreiben:

$$\operatorname{rot}^2\mathfrak{N} = \nabla\operatorname{div}\mathfrak{N} + \varkappa^2\mathfrak{N}. \tag{14}$$

Deshalb statt (9):

$$\mathfrak{E} = \frac{ic}{\varkappa}\nabla\operatorname{div}\mathfrak{N} - ic\varkappa\mathfrak{N} - \operatorname{rot}\mathfrak{M} \tag{15}$$

und:

$$\mathfrak{H} = -\frac{i}{c\varkappa}\nabla\operatorname{div}\mathfrak{M} + \frac{i\varkappa}{c}\mathfrak{M} - \operatorname{rot}\mathfrak{N} \tag{15a}$$

und dies sind nichts anderes als die Gleichungen von Macdonald[1]), welche mit (9) insofern gleichbedeutend sind, als in beiden nur die tangentialen Komponenten auftreten.

Infolge der Gleichungen (12) ersehen wir, daß wir sofort von (15) zu (7) übergehen können.

Diese Beziehungen (12) erklären sich dadurch, daß durch die Kenntnis der tangentialen Komponenten z. B. von $\mathfrak{H}$ auf F uns dadurch auch die normalen Komponenten von $\mathfrak{E}$ auf F bekannt sein werden.

Aus dem obigen ersehen wir, daß wir die allgemeine Beziehung (6) an die Spitze setzen müssen, denn aus derselben folgt, mit Hilfe der Maxwellschen Gleichungen, das System (7), welches, zusammen mit den Systemen (9) und (15), sozusagen einen Kreislauf bildet.[2])

§ 2. Weitere Betrachtungen.

Zum Verständnis des folgenden wollen wir vorerst einige bekannte Sachen in Kürze erwähnen.

Die rechten Seiten der Gleichungen (7), (9) und (15) § 1 stellen Oberflächenintegrale längs der Oberfläche F dar, weshalb wir diese Gleichungen kurz folgendermaßen schreiben können:

$$\mathfrak{E} = \psi(F); \qquad \mathfrak{H} = f(F). \tag{1}$$

Wir denken uns jetzt eine Oberfläche F_1, die die Lichtquelle umschließt, ferner eine solche F_2, die die beugenden Körper umschließt, und endlich eine Fläche F_3, welche die beiden vorhergehenden Flächen umschließt, und betrachten als

---

[1]) K. M. Macdonald, „Electr. Waves", Cambridge 1902, Univ. Press, p. 16—17 und auch Phil. Trans. of Royal Soc. London 1913, Vol. 212, p. 299.

[2]) Das Integral (6), speziell für die Maxwellschen Gleichungen (mit einer bestimmten Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit und auch bei einem willkürlichen b) zugerichtet, wodurch sich nur die Form der Volumintegrale ändert, wurde schon von mir im Jahre 1902 abgeleitet (siehe meine Arbeit: „Reflexion elektromagnetischer Wellen an einem Draht", Ann. d. Phys. 18. 1905. S. 505, Anmerkung) und dann noch einmal diese Ableitung in meiner Arbeit: „Diffraktion und Reflexion, abgeleitet aus den Maxwellschen Gleichungen", Ann. d. Phys. 25. 1908, § 10, wiederholt.

Volumen V dasjenige, welches durch alle diese drei Flächen begrenzt wird.

Der Aufpunkt befinde sich innerhalb V, also *außerhalb* der Volumina, welche durch F_1 und F_2 begrenzt werden.

Statt (1) erhalten wir dann in leicht verständlicher Weise:

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{E} &= \psi(F_1) + \psi(F_2) + \psi(F_3) \\ \mathfrak{H} &= f(F_1) + f(F_2) + f(F_3). \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Rücken wir mit F_3 ins Unendliche, so wird:

$$\psi(F_3) = f(F_3) = 0.$$

Ferner stellen bekanntlich $\psi(F_1)$ und $f(F_1)$ die entsprechenden Werte von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ für die einfallende Welle im Aufpunkte dar, welche wir durch $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{H}_0$ bezeichnen werden und im folgenden immer als bekannt voraussetzen.

Wir erhalten deshalb endgültig statt (2):

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \psi(F_2); \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + f(F_2). \tag{3}$$

Wir wenden uns jetzt zu der Kirchhoffschen Formulierung des Huygensschen Prinzips für einen Skalar u, welcher der Wellengleichung (5) § 1 genügt:

$$u = -\frac{1}{4\pi}\int\limits_F \left\{u\,\mathfrak{n}\nabla\left(\frac{e^{-i\kappa r}}{r}\right) - \frac{e^{-i\kappa r}}{r}\,\mathfrak{n}\nabla u\right\} df. \tag{4}$$

Bezeichnen wir durch G_1 die erste Greensche Funktion (G_1 verschwindet längs F), so erhalten wir aus (4):

$$u = -\frac{1}{4\pi}\int\limits_F u\,\mathfrak{n}\nabla G_1\,df. \tag{5}$$

Bekanntlich dürfen wir u und $\mathfrak{n}\nabla u$ *zugleich* nicht willkürlich auf F in (4) ansetzen, was sich auf Grund des bekannten Satzes erklärt, welcher lautet[1]): „Verschwinden u und $\mathfrak{n}\nabla u$ längs eines, wenn auch sehr kleinen Flächenstückes, so ist überhaupt u überall identisch gleich Null." Aus diesem Satz ersehen wir, daß die *zwei* Größen u und $\mathfrak{n}\nabla u$ miteinander verbunden sein werden, weshalb nur *eine* von ihnen willkürlich angenommen werden darf.

Dies obige vorausgeschickt, kehren wir nun zu unseren Betrachtungen zurück.

---

[1]) F. Pockels, „Über die Differentialgleichung: $\Delta u + \kappa^2 u = 0$", Teubner, Leipzig 1891, S. 212.

Ein dem vorigen analoger Satz läßt sich nun auch für die Maxwellschen Gleichungen, in der Form (2) § 1, also für periodische Zustände, aufstellen, welcher lautet: „Verschwinden die tangentialen Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ auf einem, wenn auch sehr kleinen Flächenstück, so wird $\mathfrak{E}$ und demnach auch $\mathfrak{H}$, identisch gleich Null überall.“

Hieraus geht klar hervor, daß die tangentialen Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ miteinander verbunden sein werden und daß wir deshalb beide zugleich, z. B. in (9) oder (15), § 1, nicht willkürlich ansetzen dürfen.

Wir gehen jetzt zu rechtwinkligen Koordinaten über und schreiben:

$$(6) \qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{i} X + \mathfrak{j} Y + \mathfrak{k} Z; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{i} X_1 + \mathfrak{j} Y_1 + \mathfrak{k} Z_1 .$$

Da nun jede der Komponenten der Wellengleichung genügt, so ergibt uns (5):

$$(7) \qquad \mathfrak{E} = -\frac{1}{4\pi}\int\limits_F \mathfrak{E}\cdot\mathfrak{n}\,\nabla\, G_1\, df; \quad \mathfrak{H} = -\frac{1}{4\pi}\int\limits_F \mathfrak{H}\cdot\mathfrak{n}\,\nabla\, G_1\, df .$$

Es sei nebenbei bemerkt, daß leicht zu zeigen ist, daß die rechten Seiten der Gleichungen (7) identisch mit den rechten Seiten der Gleichungen (7) § 1 sind.

Nehmen wir nun auf F z. B. Y und Z in (6) willkürlich an, so dürfen wir dies bei X nicht mehr tun, denn innerhalb V muß X von solcher Beschaffenheit sein, daß die Divergenzbedingung (3) § 1 erfüllt ist.

Aus dem folgenden Beispiel, welches wir später öfters brauchen werden, wird das eben Gesagte klar.

Wir denken uns unter dem Volumen V einen unendlichen Halbraum, der einerseits durch die Ebene YZ begrenzt ist und anderseits durch eine Halbkugel mit dem Mittelpunkt im Koordinatenanfang und dem unendlich großen Radius R (positiver Halbraum $x \geqq 0$).

Hierbei setzen wir ausdrücklich voraus, daß alle Lichtquellen und beugenden Körper sich im *negativen* Halbraum ($x \leqq 0$) befinden sollen.

Gehen wir wieder von der elektrischen Kraft aus und wenden die erste Greensche Funktion für eine Ebene an, so erhalten wir:

$$(8)\quad Y = -\frac{1}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}\int\limits_{\infty}\frac{Y e^{-i\kappa r}}{r}\,df;\quad Z = -\frac{1}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}\int\limits_{\infty}\frac{Z e^{-i\kappa r}}{r}\,df,$$

wo also die Integration längs der ganzen YZ-Ebene auszuführen ist. Der Aufpunkt befindet sich im positiven Halbraum.

Für die Größen Y und Z der elektrischen Kraft auf der YZ-Ebene werden wir, laut dem vorhergehenden, willkürliche Werte ansetzen können, bis zu einer Beschränkung, die aus dem folgenden klar wird.

Die Divergenzbedingung ergibt nun für die dritte Komponente X:

$$(9)\quad \frac{\partial}{\partial x}\left\{X - \frac{1}{2\pi}\frac{\partial}{\partial y}\int\limits_{\infty}\frac{Y e^{-i\kappa r}}{r}\,df - \frac{1}{2\pi}\frac{\partial}{\partial z}\int\limits_{\infty}\frac{Z e^{-i\kappa r}}{r}\,df\right\} = 0.$$

Den Klammerausdruck können wir nicht konstant (außer gleich Null) annehmen und ebensowenig unabhängig von x. Denn da wir ausdrücklich vermerkt haben, daß sich alle Lichtquellen und beugenden Körper im negativen Halbraum befinden sollen, so müssen wir im positiven Halbraum Wellen erhalten, die nach der positiven Richtung von x verlaufen und demnach von x abhängen werden.

Also müssen wir den Klammerausdruck in (9) gleich Null setzen und erhalten deshalb:

$$(10)\quad X = \frac{1}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}\int\limits_{\infty}\frac{Y e^{-i\kappa r}}{r}\,df + \frac{1}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}\int\limits_{\infty}\frac{Z e^{-i\kappa r}}{r}\,df.$$

Fassen wir nun (8) und (10) zusammen, so können wir schreiben:

$$(11)\quad \mathfrak{E} = -2\operatorname{rot}\mathfrak{M}_{\infty},$$

wobei:

$$(12)\quad \mathfrak{M}_{\infty} = \frac{1}{4\pi}\int\limits_{\infty}\frac{[\mathfrak{n}\mathfrak{E}]}{r}e^{-i\kappa r}\,df$$

bedeutet, die Integration längs der ganzen YZ-Ebene auszuführen ist und $\mathfrak{n}$ die äußere Normale zu dem Volumen V, d. h. $\mathfrak{n} = -\mathfrak{i}$ sein wird.

Aus (11) folgt:

$$(13)\quad \mathfrak{H} = -\frac{2i}{\kappa c}\operatorname{rot}^2\mathfrak{M}_{\infty}.$$

In analoger Weise erhalten wir, wenn wir von der magnetischen Kraft ausgehen:

$$\mathfrak{E} = \frac{2ic}{\varkappa} \operatorname{rot}^2 \mathfrak{N}_\infty; \quad \mathfrak{H} = -2 \operatorname{rot} \mathfrak{N}_\infty, \tag{14}$$

wobei:

$$\mathfrak{N}_\infty = \frac{1}{4\pi} \int\limits_\infty \frac{[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}]}{r} e^{-i\varkappa r} df \tag{15}$$

sein wird.

Da wir es hier mit unendlichen Räumen zu tun haben, so müssen wir vorsichtig sein[1], und deshalb sind obige Resultate nur richtig, falls gewisse Oberflächenintegrale längs der unendlich entfernten Halbkugel verschwinden werden.

Dieses wird nun der Fall, wenn $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$ auf der unendlich entfernten Halbkugel in die Form:

$$\frac{e^{-i\varkappa R}}{R} f; \quad R \longrightarrow \infty, \tag{16}$$

wo f eine Winkelfunktion bedeutet, oder in die Form:

$$e^{-i\varkappa x}; \quad R \longrightarrow \infty \tag{17}$$

übergeht.

Der Unterschied zwischen (16) und (17) besteht darin, daß im ersten Fall der Integrand im bewußten Integral für $R \longrightarrow \infty$ verschwindet, während im zweiten Fall dies das gesamte Integral tut.[2]

Demnach können wir die tangentialen Komponenten von $\mathfrak{E}$ bzw. von $\mathfrak{H}$ auf der YZ-Ebene willkürlich wählen, bis zu der Einschränkung, welche durch (16) und (17) auferlegt wird, welche Bedingungen auf der unendlich entfernten Halbkugel bis zu der YZ-Ebene heran gültig sind.

---

[1] F. Pockels, a. a. O. S. 305ff.

[2] Statt der Bedingung (17) können wir eine ebene Welle nehmen, deren Fortpflanzungsrichtung einen beliebigen Winkel γ mit der positiven X-Achse bildet, nur muß hierbei $\gamma < \frac{\pi}{2}$ sein, was ja mit der im Text ausgesprochenen Forderung, daß alle Lichtquellen im negativen Halbraum liegen sollen, im Einklang ist.

Die entsprechenden Integrale werden dann immer bei $R \longrightarrow \infty$ verschwinden.

Der Vergleich von (13) und der zweiten Gleichung von (14) bzw. der ersten Gleichung von (14) und (11) ergibt uns:

$$\text{(18)} \qquad \operatorname{rot}^2 \mathfrak{N}_\infty = \frac{i\varkappa}{c} \operatorname{rot} \mathfrak{M}_\infty ; \qquad \frac{i}{\varkappa c} \operatorname{rot}^2 \mathfrak{M}_\infty = \operatorname{rot} \mathfrak{N}_\infty .$$

Ferner ergibt uns die Addition von (11) und der ersten Gleichung von (14):

$$\text{(19)} \qquad \mathfrak{E} = \frac{ic}{\varkappa} \operatorname{rot}^2 \mathfrak{N}_\infty - \operatorname{rot} \mathfrak{M}_\infty$$

und die Addition von (13) und der zweiten Gleichung von (14):

$$\text{(19a)} \qquad \mathfrak{H} = -\frac{i}{\varkappa c} \operatorname{rot}^2 \mathfrak{M}_\infty - \operatorname{rot} \mathfrak{N}_\infty ,$$

welche Gleichungen der Form nach mit den Gleichungen (9) § 1 übereinstimmen.

Setzen wir nun beispielsweise:

$$\text{(20)} \qquad Y = 1 ; \quad Z = 0 \text{ auf } F$$

und deshalb, wegen der Divergenzbedingung $X = 0$, so erhalten wir:

$$\text{(21)} \qquad \begin{cases} \mathfrak{E} = -2 \operatorname{rot} \mathfrak{M}_\infty = \dfrac{2ic}{\varkappa} \operatorname{rot}^2 \mathfrak{N}_\infty \\ \qquad = \dfrac{ic}{\varkappa} \operatorname{rot}^2 \mathfrak{N}_\infty - \operatorname{rot} \mathfrak{M}_\infty = \mathfrak{j}\, e^{-i\varkappa x} \end{cases}$$

und

$$\text{(22)} \qquad \begin{cases} \mathfrak{H} = -\dfrac{2i}{\varkappa c} \operatorname{rot}^2 \mathfrak{M}_\infty = -2 \operatorname{rot} \mathfrak{N}_\infty \\ \qquad = -\dfrac{i}{\varkappa c} \operatorname{rot}^2 \mathfrak{M}_\infty - \operatorname{rot} \mathfrak{N}_\infty = \dfrac{\mathfrak{k}}{c} e^{-i\varkappa x} . \end{cases}$$

Durch die Ausdrücke (22) und (23) haben wir demnach die ebene Welle:

$$\text{(23)} \qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{j}\, e^{-i\varkappa x} ; \qquad \mathfrak{H} = \frac{\mathfrak{k}}{c} e^{-i\varkappa x}$$

innerhalb des positiven Halbraums definiert.

Auf der YZ-Ebene erhalten wir demnach, bei der angenommenen Richtung der Normale $\mathfrak{n}$:

$$\text{(24)} \qquad [\mathfrak{n}\mathfrak{E}] = -\mathfrak{k} ; \qquad [\mathfrak{n}\mathfrak{H}] = \mathfrak{j} ; \qquad x = 0 .$$

Alles obige bezog sich auf die *Randwerte* von F.

Haben wir nun eine schwarze Scheibe (welche wir mit Kottler als Sprungfläche auffassen werden, vgl. die Figur des folgenden Paragraphen) und umringen dieselbe mit einer

Fläche F laut (3), welche sich an die Scheibe unendlich dicht anschließen soll, so können wir in den Gleichungen (9) § 1 $[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}]$ und $[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}]$ als Sprungwerte auffassen, dieselben willkürlich wählen und nur längs einer ungeschlossenen Fläche, d. h. längs der Scheibe, integrieren.

Nach dem vorhergehenden wird die erhaltene Lösung sich von selbst so regeln, daß auf keinem Stück von F die tangentialen Komponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ zugleich verschwinden werden, und wie man aus (9) § 1 ersieht, ist die Divergenzbedingung erfüllt.

Wir kehren nun zu den allgemeinen Formeln (13) bis (15) zurück und ersehen aus denselben, daß, falls auf der YZ-Ebene $Y = Z = 0$ sein werden, $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ überall im positiven Halbraum verschwinden müssen, woraus dann die Eindeutigkeit der Lösung folgt.

Wenn nun Pockels[1]) annimmt, daß wir noch unendlich viele Arten von Wellen in unserem positiven Halbraum annehmen können, die an der YZ-Ebene vollkommen reflektieren (z. B. stehende Wellen), so ist dieser Einwand in unserem Fall nicht angebracht. Denn solche Wellen würden Lichtquellen erfordern, die im positiven Halbraum liegen, während wir doch ausdrücklich vorausgesetzt haben, daß alle Lichtquellen bzw. beugenden Körper im negativen Halbraum liegen sollen.

Dieses wäre der physikalische Grund der Eindeutigkeit der Lösung.

Der mathematische Grund liegt einfach darin, daß, falls wir in (16) bzw. (17) $-i$ statt i setzen (was physikalisch auf dasselbe herauskommt, als ob Lichtquellen im positiven Halbraum lägen), die oben erwähnten Integrale längs der unendlich entfernten Halbkugel eben *nicht* verschwinden werden.

Auf die explizierte Darstellung dieser Integrale und auf weitere Details können wir hier nicht eingehen (vgl. Anmerkung zu § 9).

§ 3. Beugung an einer kreisrunden schwarzen Scheibe und an einer schwarzen Ebene mit einer kreisrunden Öffnung.

Es sei eine unendlich dünne kreisrunde schwarze Scheibe mit dem Radius a (Fig. 1, wo die Z-Achse senkrecht zu der

---

1) F. Pockels, a. a. O. S. 310.

Figur ist) gegeben. Die Scheibe liegt in der YZ-Ebene mit dem Mittelpunkt im Koordinatenanfang.

Als einfallende Welle nehmen wir eine ebene Welle an, die sich in der Richtung der positiven x bewegt mit der elektrischen Kraft parallel der Y-Achse. D. h. wir setzen:

$$(1)\qquad \mathfrak{E}_0 = \mathfrak{j}\, e^{-ikx}; \quad \mathfrak{H}_0 = \frac{\mathfrak{k}}{c}\, e^{-ikx}$$

Als positive ($x \geqq 0$) Seite der Scheibe bezeichnen wir die Schattenseite und als negative ($x \leqq 0$) die belichtete Seite.

Entsprechend (3) § 2 umschließen wir die Scheiben mit der Fläche F_2, schmiegen dieselbe unendlich nahe an die

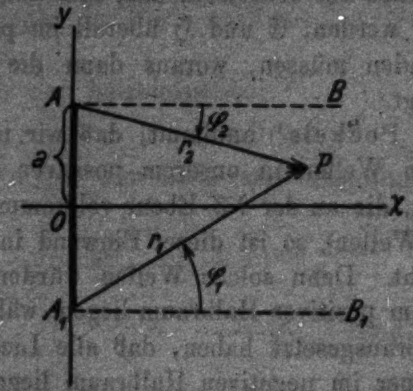


Fig. 1.

Scheibe an, bezeichnen die entsprechenden Werte auf F auf der negativen Seite der Scheibe durch den Index 1 und diejenigen auf der positiven Seite durch den Index 2 und setzen:

$$(2)\qquad \mathfrak{D} = [\mathfrak{n}_1 \mathfrak{E}_1] + [\mathfrak{n}_2 \mathfrak{E}_2]; \quad \mathfrak{C} = [\mathfrak{n}_1 \mathfrak{H}_1] + [\mathfrak{n}_2 \mathfrak{H}_2].$$

Es ist dann klar, daß wir bei der Berechnung der Werte von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ im Aufpunkt laut den Gleichungen (7) § 1, in (8) § 1, an Stelle von $[\mathfrak{n}\mathfrak{E}]$ und $[\mathfrak{n}\mathfrak{H}]$ die obigen Größen $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{C}$ einsetzen müssen.

Aus (3) § 2 folgt ferner, daß die Normale auf F_2 nach innen gerichtet sein wird, d. h. wir werden $\mathfrak{n}_1 = \mathfrak{i}$ und $\mathfrak{n}_2 = -\mathfrak{i}$ haben.

Im Anschluß an unsere allgemeinen Formeln (11) bis (15) § 2 setzen wir nun $\mathfrak{n}_2 = \mathfrak{n}$ und erhalten dann statt (2):

$$(3)\qquad \mathfrak{D} = -[\mathfrak{n}(\mathfrak{E}_1 - \mathfrak{E}_2)]; \quad \mathfrak{C} = -[\mathfrak{n}(\mathfrak{H}_1 - \mathfrak{H}_2)].$$

Hier führen wir nun die von Kottler gebrauchten Sprungwerte ein, weshalb sich dann, unter Berücksichtigung von (1), bei $x = 0$, ergibt:

$$(4)\qquad \mathfrak{D} = -[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}_0] = \mathfrak{k};\quad \mathfrak{C} = -[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}_0] = -\frac{\mathfrak{j}}{c};\quad x = 0.$$

Aus (8) § 1 folgt dann:

$$(5)\qquad \mathfrak{M} = \frac{\mathfrak{k}}{4\pi}\int\limits_f \frac{e^{-i\varkappa r}}{r}\,df;\quad \mathfrak{N} = -\frac{\mathfrak{j}}{4\pi c}\int\limits_f \frac{e^{-i\varkappa r}}{r}\,df,$$

wo also die Integration längs der ungeschlossenen Fläche f der Scheibe auszuführen ist.

Statt (5) schreiben wir aus Gründen, die aus dem folgenden klar werden:

$$(6)\qquad \mathfrak{M} = \mathfrak{k}\,\frac{a}{2}\,V_{0,1,0};\quad \mathfrak{N} = -\mathfrak{j}\,\frac{a}{2}\,V_{0,1,0}$$

und erhalten dann, wegen (3) § 2, mit Hilfe von (7) § 1, für die gesamte elektrische bzw. magnetische Kraft:

$$(7)\qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}';\quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}',$$

wobei

$$(8)\qquad \mathfrak{E}' = -\frac{i\,a}{2\varkappa}\operatorname{rot}^2(\mathfrak{j}\,V_{0,1,0}) - \frac{a}{2c}\operatorname{rot}(\mathfrak{k}\,V_{0,1,0})$$

und

$$(8\text{a})\qquad \mathfrak{H}' = -\frac{i\,a}{2c\varkappa}\operatorname{rot}^2(\mathfrak{k}\,V_{0,1,0}) + \frac{a}{2c}\operatorname{rot}(\mathfrak{j}\,V_{0,1,0})$$

bedeuten und die entsprechenden Werte für die *gebeugte* Welle darstellen.

Hierdurch wäre die Lösung gegeben und wir brauchen jetzt nur die Funktion $V_{0,1,0}$ zu untersuchen. Ohne auf nähere Details einzugehen (vgl. Anmerkung zu § 9), wollen wir hier nur einige Resultate anführen.

Zu dem Zweck gehen wir zu Zylinderkoordinaten über mit der X-Achse als Rotationsachse und es bezeichne ϱ die Entfernung eines Punktes von der X-Achse.

Es wird dann sein, falls wir $a\varkappa = q$ bezeichnen:

$$(9)\qquad q\,V_{0,1,0} = i\,q\int\limits_{1-i\infty}^{1} \frac{e^{-i\varkappa x\alpha}\,J_0(\varkappa\varrho\sqrt{1-\alpha^2})\,J_1(q\sqrt{1-\alpha^2})\,d\alpha}{\sqrt{1-\alpha^2}}.$$

Für $R = \sqrt{\varrho^2 + x^2} > a$ läßt sich (9) durch folgende Reihe darstellen:

$$
(10)\quad \left\{
\begin{aligned}
q\,V_{0,1,0} = \frac{q^2}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{2}{\varkappa R}\right)^{1/2} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{(-1)^{\lambda}\left(\frac{q}{2}\right)^{2\lambda}\left(\frac{2}{\varkappa R}\right)^{\lambda}\lambda!}{\Gamma(\lambda+2)} \\
\sum_{\mu=0}^{\mu=\lambda} \frac{(-1)^{\mu}\left(\frac{\varrho}{R}\right)^{2\mu}\left(\frac{\varkappa R}{2}\right)^{\mu} Q^{(\varkappa R)}_{\mu+\lambda+1/2}}{\mu!\,\mu!\,\Gamma(\lambda+1-\mu)}.
\end{aligned}
\right.
$$

Hierbei ist:

$$
(11)\quad Q_{\nu}(x) = \frac{i\pi}{2}\{J_{\nu}(x) - i\,Y_{\nu}(x)\},
$$

wo $J_{\nu}(x)$ die **Besselsche** und $Y_{\nu}(x)$ die **Neumannsche** Zylinderfunktion, in der Bezeichnungsweise von **Nielsen**, bedeuten.

In der Nähe der Scheibe haben wir:

$$
(12)\quad \left\{
\begin{aligned}
q\,V_{0,1,0} = i\,e^{-i\varkappa x} - \frac{q^2}{\pi}\left(\frac{2}{q}\right)^{1/2} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-1)^{r}(\varkappa x)^{2r}}{2r!}\left(\frac{2}{q}\right)^{r} \\
\sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{\varrho}{a}\right)^{\lambda} J_{\lambda}(\varkappa\varrho)\,\Gamma(\lambda+r+1/2)\,Q^{(q)}_{\lambda+r-1/2}}{\lambda!}.
\end{aligned}
\right.
$$

Ferner wird sein:

$$
(13)\quad \frac{\partial\, q\,V_{0,1,0}}{\partial\,\varkappa x} = 0;\quad x = 0;\quad \varrho \geqq a
$$

und

$$
(14)\quad \frac{\partial\, q\,V_{0,1,0}}{\partial\,\varkappa x} = 1;\quad x = 0;\quad \varrho \leqq a,
$$

d. h. auf der positiven Seite der Scheibe. Auf der negativen Seite ist:

$$
(14\text{a})\quad \frac{\partial\, q\,V_{0,1,0}}{\partial\,\varkappa x} = -1;\quad x = 0;\quad \varrho \leqq a,
$$

wodurch die notwendigen Sprünge erreicht werden.

Endlich wird für $R \longrightarrow \infty$ sein:

$$
(15)\quad q\,V_{0,1,0} = -\frac{a}{R}\cdot\frac{\varrho}{R}\,e^{-i\varkappa R} J_1\!\left(\frac{q\,\varrho}{R}\right);\quad R \longrightarrow \infty.
$$

Die Funktion $V_{0,1,0}$ selbst hat auf beiden Seiten der Scheibe dieselben Werte, wie man dies schon aus (10) ersieht, welcher Ausdruck ja in bezug auf die YZ-Ebene symmetrisch ist.

Will man nun mit Kottler den Sprung auf die geometrische Schattengrenze, d. h. längs der Linien AB bzw. $A_1 B_1$ Fig. 1 verlegen, so braucht man nur zu beachten, daß man auch schreiben kann:

$$(16)\qquad \left\{\begin{aligned} & q V_{0,1,0} = i e^{-i\varkappa x} - \frac{i q}{2\varkappa\pi} \\ & \int\limits_0^{2\pi} \frac{(a - \varrho\cos\varphi)\, e^{-i\varkappa x\sqrt{x^2 + \varrho^2 + a^2 - 2a\varrho\cos\varphi}}}{a^2 + \varrho^2 - 2a\varrho\cos\varphi}\, d\varphi; \quad \varrho < a. \end{aligned}\right.$$

Für $\varrho > a$ fällt das erste Glied rechterseits in (16) weg.

Aus diesen Ausdrücken ersehen wir, daß das Integral an der geometrischen Schattengrenze den notwendigen Sprung erleidet.

Im Falle einer Öffnung haben wir uns in der Fig. 1 vorzustellen, daß die schwarze Ebene aus dem Teil der YZ-Ebene besteht, welcher außerhalb der Scheibe liegt, da wir den Radius der Öffnung gleich demjenigen der Scheibe annehmen, weshalb auch die geometrische Schattengrenze dieselbe bleibt.

Auch hier denken wir uns eine Fläche F_2, die die schwarze Ebene dicht umschließt, z. B. ein einschaliges Rotationshyperboloid.

Es folgen dann für $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ dieselben Werte wie in (5), nur daß wir hier unter f nicht die Scheibe, sondern die ganze YZ-Ebene mit Ausschluß der Öffnung verstehen müssen.

Ergänzen wir nun diese Integrale durch solche über die Öffnung und beachten hierbei, daß die Werte von $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{E}$ in (4) gerade entgegengesetzt denjenigen von (24) § 2 sind, so erhalten wir für den positiven Halbraum (Schattenseite):

$$(17)\qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}''; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}''$$

und für den negativen Halbraum (Lichtseite):

$$(18)\qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}''; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}'',$$

wobei wieder $\mathfrak{E}''$ und $\mathfrak{H}''$ die entsprechenden Werte für die gebeugte Welle sein werden und, laut dem eben Gesagten, den Beziehungen:

$$(19)\qquad \mathfrak{E}' + \mathfrak{E}'' = 0; \quad \mathfrak{H}' + \mathfrak{H}'' = 0,$$

auf welche wir später noch zurückkommen werden, genügen.

§ 4. Beugung an einem schwarzen Streifen und an einer schwarzen Ebene mit einem Spalt.

Der schwarze Streifen sei in der Richtung der *Z*-Achse unendlich lang, habe die Breite $2a$ und liege in der *YZ*-Ebene. Wir können deshalb die Fig. 1 gebrauchen.

Als einfallende Welle nehmen wir an:

$$(1)\qquad \mathfrak{E}_0 = \mathfrak{k}\, e^{-i\kappa x}; \quad \mathfrak{H}_0 = -\frac{\mathfrak{j}}{c}\, e^{-i\kappa x}.$$

Die elektrische Kraft ist also parallel dem Streifen. Den Fall, daß sie senkrecht dazu ist, wollen wir nicht betrachten, da er sich prinzipiell nicht von dem ersteren Fall unterscheidet.

Auf Grund analoger Überlegungen, wie in § 3, erhalten wir für die Sprungwerte $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{C}$:

$$(2)\qquad \mathfrak{D} = -\mathfrak{j}; \quad \mathfrak{C} = -\frac{\mathfrak{k}}{c}$$

und deshalb:

$$(3)\qquad \mathfrak{M} = -\frac{\mathfrak{j}}{4\pi}\int_f \frac{e^{-i\kappa r}}{r}\, df; \quad \mathfrak{N} = -\frac{\mathfrak{k}}{4\pi c}\int_f \frac{e^{-i\kappa r}}{r}\, df,$$

wo jetzt f die Fläche des Streifens bedeutet.

Da wir ein ebenes Problem haben, also $\frac{\partial}{\partial z} = 0$ sein wird, so können wir nach z integrieren und erhalten:

$$(4)\qquad \mathfrak{M} = \frac{\mathfrak{j}}{2\pi}\int_l Q_0(\kappa R)\, dl; \quad \mathfrak{N} = \frac{\mathfrak{k}}{2\pi c}\int_l Q_0(\kappa R)\, dl,$$

wobei das Linienintegral in der Richtung der positiven *Y*-Achse längs des Streifens auszuführen ist. R bedeutet die Entfernung von dem Aufpunkt, welchen wir uns in der *YX*-Ebene denken, bis zu einem Linienelement dl. $Q_0(\kappa R)$ ist dieselbe Funktion wie in (11) § 3.

Statt (4) schreiben wir:

$$(5)\qquad \mathfrak{M} = \frac{\mathfrak{j}}{\kappa}\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\Phi_{1/\kappa\,0}; \quad \mathfrak{N} = \frac{\mathfrak{k}}{c\kappa}\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\Phi_{1/\kappa\,0}.$$

Da die Funktion $\Phi_{1/\kappa\,0}$ der Wellengleichung, welche in unserem Fall in:

$$(6)\qquad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \kappa^2 u = 0$$

übergeht, genügt, so erhalten wir, falls wir die Werte (5) in die Gleichungen (7) § 1 einsetzen, die Operationen rot berechnen und (4) und (6) berücksichtigen:

(7) $$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}'; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}',$$

wobei:

(8) $$\mathfrak{E}' = \mathfrak{k}\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\left\{i\,\Phi_{1/2,0} - \frac{\partial\,\Phi_{1/2,0}}{\partial\,\varkappa x}\right\} = \mathfrak{k}\cdot A$$

und:

(8a) $$\mathfrak{H}' = \mathfrak{i}\cdot\frac{i}{c}\,\frac{\partial A}{\partial\,\varkappa y} - \mathfrak{j}\cdot\frac{i}{c}\,\frac{\partial A}{\partial\,\varkappa x}$$

bedeuten und die entsprechenden Werte für die gebeugte Welle darstellen.

Die Lösung wäre demnach gegeben und wir brauchen nur die Funktion $\Phi_{1/2,0}$ bzw. A zu untersuchen. Auch hier werden wir nur einige Resultate anführen. Es wird sein:

(9) $$\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\Phi_{1/2,0} = \frac{i}{\pi}\int\limits_{1-i\infty}^{1}\frac{e^{-i\varkappa x\alpha}\cos\left(\varkappa y\sqrt{1-\alpha^2}\right)\sin\left(q\sqrt{1-\alpha^2}\right)d\alpha}{1-\alpha^2}.$$

Für $\varrho = \sqrt{y^2 + x^2} > a$ haben wir, in Analogie mit (10) § 3:

(10) $$\left\{\begin{aligned}\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\Phi_{1/2,0} = \frac{q}{2\sqrt{\pi}}\sum_{\lambda=0}^{\infty}&\frac{(-1)^\lambda\left(\frac{q}{2}\right)^{2\lambda}\left(\frac{2}{\varkappa\varrho}\right)\Gamma(\lambda+1/2)}{\Gamma(\lambda+3/2)}\\ &\sum_{\mu=0}^{\mu=\lambda}\frac{(-1)^\mu\left(\frac{y}{\varrho}\right)^{2\mu}\left(\frac{\varkappa\varrho}{2}\right)^{\mu}Q_{\mu+\lambda}^{(\varkappa\varrho)}}{\mu!\,\Gamma(\mu+1/2)\,\Gamma(\lambda+1-\mu)}.\end{aligned}\right.$$

Diese Darstellung ist symmetrisch in bezug auf die Y-Achse, woraus wir ersehen, daß $\Phi_{1/2,0}$ auf beiden Seiten des Streifens denselben Wert haben wird. Ferner ist:

(11) $$\frac{\partial\,\Phi_{1/2,0}}{\partial\,\varkappa x} = 0; \quad x = 0; \quad |y| \geqq a$$

und:

(12) $$\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\frac{\partial\,\Phi_{1/2,0}}{\partial\,\varkappa x} = \frac{1}{2}; \quad x = 0; \quad |y| \leqq a,$$

d. h. auf der positiven Seite des Streifens. Auf der negativen Seite ist:

(12a) $$\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\frac{\partial\,\Phi_{1/2,0}}{\partial\,\varkappa x} = -\frac{1}{2}; \quad x = 0; \quad |y| \leqq a,$$

wodurch der notwendige Sprung auf dem Streifen erreicht wird.

Für $\varrho \longrightarrow \infty$ ist:

$$\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\Phi_{1/\varkappa,0} = -\frac{q}{\sqrt{2\pi\varkappa\varrho}}\,e^{-i\varkappa\varrho - \frac{i\pi}{4}}\,\frac{\sin\left(\frac{q\,y}{\varrho}\right)}{\frac{q\,y}{\varrho}}. \tag{13}$$

Nun können wir auch schreiben:

$$\left\{\begin{aligned}\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\Phi_{1/\varkappa,0} = \frac{\varkappa}{2\pi}\Bigg\{&\int\limits_0^{a+y} Q_0\left(\varkappa\sqrt{x^2+t^2}\right)dt\\ &+\int\limits_0^{a-y} Q_0\left(\varkappa\sqrt{x^2+t^2}\right)dt\Bigg\}\end{aligned}\right. \tag{14}$$

Unter Beachtung von (8) und (14) setzen wir:

$$A = A_1 + A_2; \tag{15}$$

wobei:

$$A_1 = \frac{i\varkappa}{2\pi}\int\limits_0^{a+y} Q_0\left(\varkappa\sqrt{x^2+t^2}\right)dt + \frac{\varkappa x}{2\pi}\int\limits_0^{a+y}\frac{Q_1\left(\sqrt{x^2+t^2}\right)dt}{\sqrt{x^2+t^2}} \tag{16}$$

und:

$$A_2 = \frac{i\varkappa}{2\pi}\int\limits_0^{a-y} Q_0\left(\varkappa\sqrt{x^2+t^2}\right)dt + \frac{\varkappa x}{2\pi}\int\limits_0^{a-y}\frac{Q_1\left(\sqrt{x^2+t^2}\right)dt}{\sqrt{x^2+t^2}} \tag{17}$$

bedeuten, oder in leicht verständlicher Weise, laut der Fig. 1, wobei die Winkel φ_1 und φ_2 positiv, im Sinne der Pfeile, zu rechnen sind:

$$\left\{\begin{aligned}A_1 = {}&\frac{i\varkappa}{2\pi}\int\limits_0^{r_1\sin\varphi_1} Q_0\left(\varkappa\sqrt{r_1^{\,2}\cos^2\varphi_1 + t^2}\right)dt\\ &+\frac{\varkappa r_1\cos\varphi_1}{2\pi}\int\limits_0^{r_1\sin\varphi_1}\frac{Q_1\left(\varkappa\sqrt{r_1^{\,2}\cos^2\varphi_1+t^2}\right)dt}{\sqrt{r_1^{\,2}\cos^2\varphi_1+t^2}}.\end{aligned}\right. \tag{18}$$

Für A_2 ergibt sich ein analoger Ausdruck.

Es läßt sich (18) umformen wie folgt:

$$A_1 = \frac{i\sin\varphi_1}{2\pi}\,e^{-i\varkappa r_1\cos\varphi_1}\int\limits_0^{\varkappa r_1} e^{it\cos\varphi_1}\,Q_0(t)\,dt - \frac{\varphi_1\,e^{-i\varkappa r_1\cos\varphi_1}}{2\pi}. \tag{19}$$

Beachten wir nun, daß es sein wird:

$$\sin\varphi\int\limits_0^{\infty} e^{it\cos\varphi}\,Q_0(t)\,dt = \left\{\begin{aligned}&i(\pi-\varphi);\ \varphi > 0\\ -&i(\pi+\varphi);\ \varphi < 0'\end{aligned}\right. \tag{20}$$

so können wir an Stelle von (19) auch schreiben:

$$(21)\quad \begin{cases} A_1 = -\dfrac{e^{-i\varkappa r_1 \cos\varphi_1}}{2} \\ \qquad -\dfrac{i\sin\varphi_1}{2\pi}\, e^{-i\varkappa r_1\cos\varphi_1}\displaystyle\int_{\varkappa r_1}^{\infty} e^{it\cos\varphi_1} Q_0(t)\,dt;\quad \varphi_1 > 0. \end{cases}$$

Für $\varphi_1 < 0$ steht vor dem ersten Glied in (21) das Pluszeichen.

Wir erhalten demnach aus (15) innerhalb des geometrischen Schattens (φ_1 und φ_2 beide positiv), unter Beachtung, daß $r_1 \cos\varphi_1 = r_2 \cos\varphi_2 = x$ ist:

$$(22)\quad \begin{cases} A = -e^{-i\varkappa x} - \dfrac{i\sin\varphi_1}{2\pi} e^{-i\varkappa x}\displaystyle\int_{\varkappa r_1}^{\infty} e^{it\cos\varphi_1} Q_0(t)\,dt \\ \qquad -\dfrac{i\sin\varphi_2}{2\pi} e^{-i\varkappa x}\displaystyle\int_{\varkappa r_2}^{\infty} e^{it\cos\varphi_2} Q_0(t)\,dt;\quad \varphi_1 > 0;\ \varphi_2 > 0. \end{cases}$$

Außerhalb des geometrischen Schattens, also im Licht ($\varphi_2 > 0$ und $\varphi_1 < 0$ oder umgekehrt), fällt das erste Glied in (22) rechterseits weg, wodurch wir demnach den Sprung auf die geometrische Schattengrenze verlegt hätten.

Dieses haben wir durch die Einführung der Funktion (20) erreicht, während die Ausdrücke (18) und (19) an der geometrischen Schattengrenze stetig sein werden.

Gehen wir nun zu dem Spalt über, so ersehen wir auf Grund analoger Überlegungen wie im vorigen Paragraphen, daß wir für $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ dieselben Ausdrücke (4) erhalten, nur daß wir dann nicht längs des Spaltes, sondern längs der beiden Halbebenen, die den Spalt bilden, integrieren müssen.

Ergänzen wir nun diese Integrale durch solche längs dem Spalt, so ergibt sich, ähnlich wie im vorigen Paragraphen, unter Beachtung, daß es:

$$(23)\quad \int_0^{\infty} Q_0(\varkappa R)\,dl = \frac{i\pi}{2\varkappa} e^{-i\varkappa x}$$

sein wird, für die entsprechenden Werte $\mathfrak{E}''$ und $\mathfrak{H}''$ der gebeugten Welle:

$$(24)\quad \mathfrak{E}' + \mathfrak{E}'' = 0;\quad \mathfrak{H}' + \mathfrak{H}'' = 0,$$

wobei $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{H}'$ durch die Ausdrücke (8) gegeben sein werden.

Für die gesamte elektrische bzw. magnetische Kraft erhalten wir nun im Schatten:

(25) $$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}''; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}''$$

und im Licht:

(26) $$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}''; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}''.$$

§ 5. Addition der Beugungserscheinungen und das Babinetsche Theorem.

Wir denken uns in der *YZ* Ebene in § 3 irgendwo noch eine andere kreisrunde Scheibe. Dieselbe können wir entsprechend der ersten untersuchen, indem wir in dem Mittelpunkt der zweiten Scheibe ein dem früheren paralleles Koordinatensystem legen. Es folgt dann augenscheinlich, daß die Werte $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{H}'$ der ersten Scheibe auf die Sprungwerte der zweiten ohne Einfluß sein werden, da diese Werte außerhalb der ersten Scheibe stetig sind. Umgekehrt wird die zweite Scheibe auf die Sprungwerte der ersten nicht wirken.

Es *addieren* sich also einfach die entsprechenden Größen der entsprechenden gebeugten Wellen der beiden Scheiben.

Es ist nun klar, daß diese Addition richtig sein wird auch für beliebig viele und verschiedene Scheiben, die irgendwo in der *YZ*-Ebene gelegen sein werden.

Gehen wir jetzt zu dem *komplementären* Schirm über, d. h. zu einer schwarzen Ebene mit solchen Öffnungen, die den obigen Scheiben entsprechen, so ist leicht zu ersehen, daß wir die Integrale $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ immer für die volle *YZ*-Ebene ergänzen können, woraus sich dann wieder die Beziehungen (19) § 3 ergeben.

Wir schreiben nun $q V_{0,1,0}(q, x, \varrho)$ an Stelle von $q V_{0,1,0}$ und wollen jetzt die Beugung an einem schwarzen Ring besprechen mit dem äußeren Radius a_2 und dem inneren a_1. Hierbei ergibt sich die Lösung für $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{H}'$ der gebeugten Welle einfach aus (8) § 3, falls wir dort an Stelle von $q V_{0,1,0}$ die Differenz:

(1) $$q_2 V_{0,1,0}(q_2, x, \varrho) - q_1 V_{0,1,0}(q_1, x, \varrho)$$

einführen. Denn innerhalb des Ringes ($x = 0$; $\varrho < a_1$) werden die Sprungwerte, welche vom ersten Glied in (1) abhängen, von denjenigen des zweiten Gliedes gerade aufgehoben.

Auf der Ringfläche ($x = 0$; $a_2 > \varrho > a_1$), beim Durchgang durch dieselbe werden die Werte, welche von dem zweiten Glied in (1) abhängen, stetig sein und es bleiben nur die Sprünge des ersten Gliedes übrig.

Außerhalb des Ringes ist alles stetig.

Gehen wir nun zu dem komplementären Schirm, d. h. zu einer schwarzen Ebene mit einer ringförmigen Öffnung über, so erhalten wir wieder die Beziehungen:

$$\mathfrak{E}' + \mathfrak{E}'' = 0; \quad \mathfrak{H}' + \mathfrak{H}'' = 0, \tag{2}$$

welche wir als den Ausdruck für das *Babinetsche Theorem* ansehen können.

Es ist nun einleuchtend, daß wir nicht nur kreisrunde Scheiben bzw. Ringe, sondern auch verschiedene Streifen oder Scheiben von beliebiger Form annehmen dürfen. Wir erhalten dann immer bei dem Übergang zu dem komplementären Schirm und bei der Ergänzung der Integrale $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ zu der vollen YZ-Ebene, die einfallende Welle mit dem negativen Vorzeichen.

Also auch in diesem allgemeinen Fall wird das Babinetsche Theorem bei den Kottlerschen Sprungwerten erfüllt.

Was die Addition der Beugungserscheinungen anbelangt, so wird dieselbe immer möglich sein, falls die einfallende Welle von solcher Beschaffenheit sein wird, daß sie, wenn wir uns den beugenden Schirm wegdenken, im positiven Halbraum den Bedingungen (16) oder (17) § 2 genügt, da sie dann immer durch (11) bis (15) § 2 ausdrückbar sein wird.

Ferner gilt diese Addition, wie aus dem anfangs dieses Paragraphen Gesagten hervorgeht, nicht nur für die Kottlerschen Sprungwerte, sondern für beliebige *feste* Sprungwerte.

Im letzteren Fall braucht aber, wie wir in § 8 sehen werden, das Babinetsche Theorem *nicht* erfüllt zu sein.

Andererseits kann dieses Theorem auch bei anderen Sprungwerten, als den Kottlerschen (vgl. § 8) erfüllt sein und endlich noch bei anderen Bedingungen, woraus wir ersehen, daß die Erfüllung des Babinetschen Theorems keine spezifische Eigenschaft der Kottlerschen Sprungwerte sein wird (vgl. §§ 9 und 15).

§ 6. Beugung an einem Gitter.

Als weiteres Beispiel, auf welches wir später zurückkommen werden, der Addition der Beugungserscheinungen, betrachten wir ein Gitter, welches aus unendlich vielen Streifen besteht (ist also unendlich breit), die in der *YZ*-Ebene liegen und parallel der *Z*-Achse sind (Fig. 2).

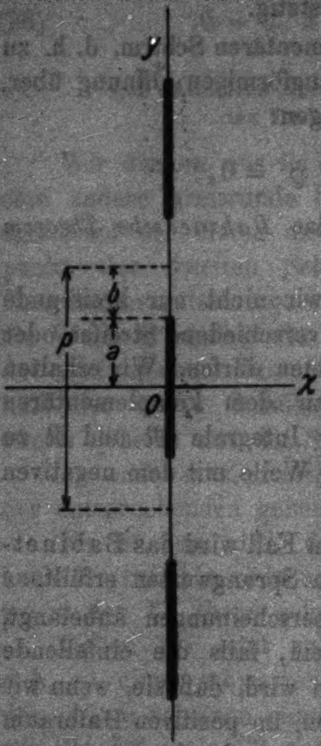


Fig. 2.

Die Streifenbreite ist $2a$ und die Spaltbreite $2b$. Bezeichnen wir die Gitterkonstante durch p, so folgt demnach:

$$p = 2a + 2b. \tag{1}$$

Auch hier werden wir die elektrische Kraft parallel der *Z*-Achse annehmen. Da laut Figur die *X*-Achse einen Streifen halbiert, so wird die gesamte elektrische Kraft in bezug auf diese Achse symmetrisch sein.

Berücksichtigen wir ferner, daß alles längs der *Y*-Achse periodisch mit der Periode p sein wird, so erhalten wir für die gesamte elektrische Kraft $\mathfrak{E}$ für den positiven Halbraum, also hinter dem Gitter[1]):

$$\left\{\begin{aligned} \mathfrak{E} = \mathfrak{t} \sum_{n=0}^{n=r} C_n e^{-i\varkappa x\sqrt{1-\left(\frac{n\lambda}{p}\right)^2}} \cos\frac{2\pi n y}{2} \\ + \mathfrak{t} \sum_{n=r+1}^{\infty} C_n e^{-\varkappa x\sqrt{\left(\frac{n\lambda}{p}\right)^2-1}} \cos\frac{2\pi n y}{p}, \end{aligned}\right. \tag{2}$$

wobei r die größte ganze Zahl bedeutet, für welche noch gilt:

$$\left(\frac{r\lambda}{p}\right)^2 \leqq 1. \tag{3}$$

---

[1]) W. v. Ignatowsky, Zur Theorie der Gitter". Ann. d. Phys. 44. S. 398 ff. 1914.

Aus den Ausführungen des vorigen Paragraphen ist nun klar, daß wir den Wert (2) für 𝔈 aus (7) § 4 erhalten, wobei unter 𝔈′ die Summe der Ausdrücke (8) § 4 über alle Streifen zu nehmen ist.

Demnach können wir in leicht verständlicher Weise schreiben:

$$(4)\quad \mathfrak{E} = \mathfrak{l}\left\{ e^{-ikx} + i\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\sum \Phi_{1/n\,0} - \sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\frac{\partial}{\partial x}\sum \Phi'_{n\,0} \right\}.$$

Aus (2) und (4) ergeben sich folgende Werte für die C_n:

$$(5)\quad \begin{cases} C_0 = \dfrac{b}{a+b}; \quad C_n = -\dfrac{1}{\pi n}\sin\dfrac{\pi n a}{a+b}\left\{1 + \dfrac{1}{\sqrt{1-\left(\dfrac{n\lambda}{p}\right)^2}}\right\}; \\ \qquad 1 \leqq n \leqq r \end{cases}$$

und

$$(6)\quad C_n = -\frac{1}{\pi n}\sin\frac{\pi n a}{a+b}\left\{1 + \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{n\lambda}{p}\right)^2 - 1}}\right\}; \quad n > r.$$

Diese Werte sind vollkommen exakt, wobei für $\Phi_{1/n\,0}$ mit dem Ausdruck (14) § 4 gerechnet worden ist, bei welchem also der Sprung auf dem Streifen liegt.

Um nun hier die Erfüllung des Babinetschen Theorems zu zeigen, wollen wir dasselbe vorerst ein wenig anders formulieren, und zwar:

„Ist das Babinetsche Theorem erfüllt, so ist im positiven Halbraum die Summe der gesamten elektrischen bzw. der magnetischen Kräfte für einen Schirm und einem ihm komplementären, abzüglich der einfallenden elektrischen bzw. magnetischen Kraft, gleich Null.“

Es ist nun klar, leicht einzusehen, daß sich diese Formulierung mit der Beziehung (2) des vorigen Paragraphen deckt.

Zwecks Überganges von unserem Gitter zu einem ihm komplementären, vertauschen wir einfach in (2) a und b miteinander und setzen außerdem $y + \frac{p}{2}$ an Stelle von y. Addieren wir dann die so erhaltene elektrische Kraft zu (2) und ziehen von dieser Summe $\mathfrak{E}_0$ ab, so erhalten wir tatsächlich Null.

§ 7. Einige Folgerungen.

Aus den Ausführungen des § 3 wissen wir, daß in (18) § 3 bei der Berechnung der Werte von $\mathfrak{E}''$ und $\mathfrak{H}''$ mit Hilfe von (7) § 1, die Größen $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{N}$ sich ausdrücken durch:

$$(1) \qquad \mathfrak{M} = -\frac{k}{4\pi}\int\limits_f \frac{e^{-i\varkappa r}}{r}\,df; \quad \mathfrak{N} = \frac{j}{4\pi c}\int\limits_f \frac{e^{-i\varkappa r}}{r}\,df,$$

wobei f die Oberfläche der *Öffnung* bedeutet. Wegen (4) § 3 folgt nun statt (1):

$$(2) \qquad \mathfrak{M} = \frac{1}{4\pi}\int\limits_f \frac{[\mathfrak{n}\,\mathfrak{E}_0]\,e^{-i\varkappa r}}{r}\,df; \quad \mathfrak{N} = \frac{1}{4\pi}\int\limits_f \frac{[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}_0]\,e^{-i\varkappa r}}{r}\,df,$$

weshalb wir folgendes aussagen können:

Setzen wir in (8) § 1 für die entsprechenden tangentialen Komponenten diejenigen der einfallenden Welle und integrieren *nur* über die Öffnung, so ergeben uns die Gleichungen (7) § 1 die richtigen Werte für $\mathfrak{E}''$ und $\mathfrak{H}''$ des § 3. Gehen wir nun zu dem komplementären Schirm, d. h. zur Scheibe über, so wird sich f in (2) auf die gesamte YZ-Ebene, mit Ausschluß der Scheibe beziehen.

Nach dieser einleitenden Bemerkung wenden wir uns zu dem Kirchhoffschen Integral (4) § 2.

Die ältere Beugungstheorie, welche nur mit einer, und zwar skalaren Größe operiert, verfährt nun bei der Untersuchung der Beugungserscheinungen bekanntlich derart, daß sie in eben erwähnten Integral *nur* längs der Öffnung integriert und dort für u und $\mathfrak{n} \nabla u$ diejenigen Werte einsetzt, welche der einfallenden Welle entsprechen.

Berechnet man nun das so modifizierte Integral exakt und nicht, wie es gewöhnlich in den Lehrbüchern steht, mit einer Annäherung, welche Kottler (Arb. A S. 454) als wild bezeichnet, so erhält man auf der Schattenseite des Schirmes nicht die Werte $u = \mathfrak{n} \nabla u = 0$, denn das würde ja dem ersten Satz in § 2 wiedersprechen. Ebenfalls erhält man in der Öffnung nicht die angenommenen Werte für u und $\mathfrak{n} \nabla u$.

Dafür erhält man auf der Schirmfläche die Kottlerschen Sprungwerte (Arb. A).

Übertragen wir diese Auffassung auf die Maxwellschen Gleichungen, so heißt dies, daß wir die entsprechenden tangentialen Komponenten in der Öffnung gleich denjenigen der einfallenden Welle setzen und in den Ausdrücken (8) § 1 *nur* längs der Öffnung integrieren, laut den Ausführungen anfangs dieses §.

Es ergeben uns dann die Gleichungen (7) § 1 solche Werte für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, deren tangentiale Komponenten auf der Schattenseite des Schirmes selbstverständlich nicht verschwinden, denn das würde ja dem *zweiten* Satz des § 2 wiedersprechen. Ebenfalls erhalten wir in der Öffnung selbst nicht die angenommenen tangentialen Komponenten.

Dafür ergeben sich auf der Schirmfläche, wie aus den angeführten Beispielen erhellt, die Kottlerschen Sprungwerte.

Zusammenfassend können wir also sagen:

„Gehen wir von der älteren Auffassung der Beugungserscheinungen aus, so kommen wir zu den Kottlerschen Sprungwerten und umgekehrt ergeben uns die Kottlerschen Sprungwerte dieselben Resultate, wie die ältere Beugungstheorie.“

Der Unterschied besteht eben darin, daß, während die ältere Beugungstheorie *Randwerte* ansetzt, die durch die Lösung *nicht* befriedigt werden, und man hierbei zu gewissen Sprungwerten geführt wird, man umgekehrt bei der Annahme gewisser fester Sprungwerte eine solche Lösung erhält, die diese angenommenen Sprungwerte *exakt* erfüllen.

Daß man bei unendlich dünnen Schirmen immer zu Sprungwerten geführt wird, ist ja klar. Denn umschließen wir einen solchen Schirm mit einer Fläche F_2 laut (3) § 2, welche sich unendlich dicht an den Schirm anschmiegt, so kommen wir immer auf Sprungwerte, die, in die Ausdrücke (7) und (8) § 1 eingesetzt, uns immer die richtigen Werte für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ ergeben, vorausgesetzt daß das entsprechende Beugungsproblem gelöst ist und wir die Sprungwerte kennen in Abhängigkeit von der Form und dem Material der Scheibe.

Es ist nun einleuchtend, daß diese Sprungwerte von dem Material des Schirmes abhängen werden (siehe folgenden Paragraph).

Ob nun die von Kottler eingeführten Sprungwerte, die insofern eine ausgezeichnete Stellung annehmen, als sie uns, wie aus dem obigen hervorgeht, eine Verbindung mit der älteren Beugungstheorie schaffen, tatsächlich charakteristisch für „schwarze" Schirme angesehen werden können, muß noch dahingestellt bleiben und wir kommen auf diese Frage im Teil II zurück (siehe ferner § 9).

Wir haben nun gesehen, daß sich die ältere Beugungstheorie mit sich selbst im Widerspruch befindet insofern, als die von ihr angesetzten *Randwerte* durch die Lösung *nicht* erfüllt werden.

Wollte man konsequent sein, so müßte man nicht von (4) § 2 ausgehen, sondern z. B. von (5) § 2. Denn setzen wir dort für u den Wert, welcher der einfallenden Welle entspricht, und überall auf der Schattenseite des Schirmes $u = 0$, so ergibt uns (5) § 2 eine Lösung, die tatsächlich den angenommenen Randbedingungen genügen wird. Es verschwindet aber $\mathfrak{n}\,\nabla u$ auf der Schattenseite des Schirmes nicht und in der Öffnung wird es nicht gleich dem entsprechenden Wert der einfallenden Welle sein.

§ 8. Einführung anderer Sprungwerte.

Statt der Kottlerschen Sprungwerte (4) § 3 setzen wir jetzt:

$$\mathfrak{D} = 0; \quad \mathfrak{E} = -2[\mathfrak{n}\,\mathfrak{H}_0] = -\frac{2}{c}\,\mathfrak{j}, \tag{1}$$

nehmen wieder einen unendlich dünnen Schirm in der *YZ*-Ebene an, vorläufig von beliebiger Form und erhalten dann für die gesamte elektrische bzw. magnetische Kraft aus (7) und (8) § 1:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}'; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}', \tag{2}$$

wobei

$$\mathfrak{E}' = \frac{i\,c}{\varkappa}\,\mathrm{rot}^2\,\mathfrak{N}'; \quad \mathfrak{H}' = -\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{N}' \tag{3}$$

und

$$\mathfrak{M}' = 0; \quad \mathfrak{N}' = -\frac{2\,\mathfrak{j}}{4\,\pi\,c}\int\limits_f \frac{e^{-i\varkappa r}}{r}\,df \tag{4}$$

sein wird und die Integration längs der Fläche f der Scheibe zu führen ist.

Gehen wir nun zu dem komplementären Schirm über, so haben wir in (4) längs der ganzen *YZ*-Ebene, mit Ausschluß der entsprechenden Öffnung zu integrieren. Ergänzen wir nun diese Integrale durch solche über die Öffnung, so erhalten wir, unter Beachtung von (14) § 2, für den positiven Halbraum:

(5) $$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}''; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}'',$$

wobei sich $\mathfrak{E}''$ und $\mathfrak{H}''$ aus (3) berechnen, indem wir dort an Stelle von $\mathfrak{N}''$ die Größe

(6) $$\mathfrak{N}'' = \frac{2\mathfrak{j}}{4\pi c}\int\limits_f \frac{e^{-i\kappa r}}{r}\,df$$

setzen, wobei wieder f die Fläche der Öffnung, also dieselbe Fläche wie in (4) ist.

Da nun $\mathfrak{N}' + \mathfrak{N}'' = 0$ sein wird, so ist das Babinetsche Theorem erfüllt.

Führen wir nun obige Ergänzung auch im negativen Halbraum aus, so ergibt sich:

(7) $$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 - \mathfrak{j}\,e^{-i\kappa x_1} + \mathfrak{E}''; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \frac{\mathfrak{k}}{c}\,e^{-i\kappa x_1} + \mathfrak{H}'',$$

falls, wie wir angenommen, die einfallende Welle durch (1) § 3 dargestellt ist.

Es ist dabei in (7) x_1 positiv nach links zu rechnen, d. h. wir erhalten im negativen Halbraum eine stehende Welle mit dem Knotenpunkt der elektrischen Kraft auf der *YZ*-Ebene, d. h. auf dem Schirm. Dieses, bzw. das Auftreten der zweiten Glieder in (7) erklärt sich dadurch, daß (6) beim Übergang in den negativen Halbraum sich nicht ändert.

Wir wollen nun diese Betrachtungen auf einen Streifen übertragen.

Die einfallende Welle sei durch (1) § 4 gegeben und wir setzen deshalb statt (1):

(8) $$\mathfrak{D} = 0; \quad \mathfrak{C} = -\frac{2\mathfrak{k}}{c},$$

weshalb dann statt (4) und (5) § 4 folgt:

(9) $$\mathfrak{M} = 0; \quad \mathfrak{N} = \frac{2\mathfrak{k}}{4\pi c}\int\limits_l Q_0(\kappa R)\,dl = \frac{2\mathfrak{k}}{\kappa c}\sqrt{\frac{p}{2\pi}}\,\Phi_{1/2,0}.$$

Hieraus ergibt sich:

(10) $$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}'; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}'$$

mit den Werten:

(11) $$\mathfrak{E}' = \mathfrak{k}\cdot 2i\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\Phi_{1/2,0}$$

und

$$\mathfrak{H}' = -\mathfrak{i}\frac{2}{c}\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\frac{\partial \Phi_{1/n,0}}{\partial \varkappa x} + \mathfrak{i}\frac{2}{c}\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\frac{\partial \Phi_{1/n,0}}{\partial \varkappa y}. \tag{11a}$$

Da nun $\Phi_{1/n,0}$ auf beiden Seiten des Streifens gleiche Werte annimmt, so ersehen wir, unter Beachtung von (12) und (12a) § 4, daß tatsächlich die angenommenen Sprungwerte durch die Lösung erfüllt sind.

Nun gehen wir zum komplementären Schirm, d. h. zu einem Spalt über.

Auf Grund der entsprechenden Ergänzungen erhalten wir dann erstens dieselben Werte (11), nur mit entgegengesetztem Vorzeichen, und zweitens müssen wir über die ganze YZ Ebene integrieren, d. h. in (14) § 4 $a = \infty$ machen. Es ergibt sich dann wegen (23) § 4:

$$2i\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\Phi_{1/n,0\,a=\infty} = -e^{-i\varkappa x} \tag{12}$$

und

$$\frac{\partial \Phi_{1/n,0}}{\partial \varkappa y_{a=\infty}} = 0; \quad -2\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\frac{\partial \Phi_{1/n,0}}{\partial \varkappa x} = e^{-i\varkappa x}; \quad a = \infty. \tag{13}$$

Demnach fließt aus (1) § 4:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}''; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}'' \tag{14}$$

und

$$\mathfrak{E}'' + \mathfrak{E}' = 0; \quad \mathfrak{H}'' + \mathfrak{H}' = 0. \tag{15}$$

Das **Babinetsche** Theorem ist erfüllt und man erhält Übereinstimmung mit (5).

Dieses gilt für den positiven Halbraum.

Gehen wir nun zu dem negativen Halbraum über, so ersehen wir hierbei aus (14) § 4, daß für x immer der absolute Wert zu setzen ist. Demnach muß man, bei $a = \infty$, in (12) und (13) x_1 statt x setzen und vor (13) das Vorzeichen wechseln.

Für den negativen Halbraum folgt also:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 - \mathfrak{k}\,e^{-i\varkappa x} + \mathfrak{E}''; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 - \frac{\mathfrak{i}}{c}\,e^{-i\varkappa x_1} + \mathfrak{H}'', \tag{16}$$

was nun, wegen (1) § 4 in Übereinstimmung mit (7) sein wird.

Stellen wir nun wieder aus den obigen Streifen ein Gitter zusammen, so ergibt sich für die Koeffizienten C_n

$$(17)\quad \begin{cases} C_0 = \dfrac{b}{a+b}; \quad C_n = -\dfrac{2}{\pi n}\sin\left(\dfrac{\pi n a}{a+b}\right)\dfrac{1}{\sqrt{1-\left(\dfrac{n\lambda}{p}\right)^2}}; \\ 1 \leqq n \leqq r \end{cases}$$

und

$$(18)\quad C_n = -\frac{2i}{\pi n}\sin\left(\frac{\pi n a}{a+b}\right)\frac{1}{\sqrt{\left(\dfrac{n\lambda}{p}\right)^2-1}}; \qquad n > r.$$

Wir werden noch statt (8) folgende Sprungwerte betrachten:

$$(19)\quad \mathfrak{D} = 0; \quad \mathfrak{E} = -\frac{\mathfrak{k}}{c}.$$

Für einen Streifen erhalten wir dann:

$$(20)\quad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}'; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}',$$

wobei

$$(21)\quad \mathfrak{E}' = \mathfrak{k}\, i\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\Phi_{1/2,0}$$

und

$$(22)\quad \mathfrak{H}' = -\frac{i}{c}\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\frac{\partial\,\Phi_{1/2,0}}{\partial\,\varkappa x} + i\,\frac{1}{c}\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\frac{\partial\,\Phi_{1/2,0}}{\partial\,\varkappa y}$$

bedeuten.

Für den Spalt ergibt sich im positiven Halbraum:

$$(23)\quad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}''; \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}''$$

mit den Werten:

$$(24)\quad \mathfrak{E}'' = \frac{k e^{-i\varkappa z}}{2} - \mathfrak{E}'; \quad \mathfrak{H}'' = -\mathfrak{j}\,\frac{e^{-i\varkappa z}}{2c} - \mathfrak{H}'.$$

Im negativen Halbraum wird sein:

$$(25)\quad \mathfrak{E}'' = -\frac{\mathfrak{k}}{2}e^{-i\varkappa z_1} - \mathfrak{E}'; \quad \mathfrak{H}'' = -\mathfrak{j}\,\frac{e^{-i\varkappa z_1}}{2c} - \mathfrak{H}',$$

wobei die Werte $\mathfrak{E}'$ und $\mathfrak{H}'$ in (24) und (25) diejenigen aus (21) und (22) sind, die, wie wir sehen, die Hälfte der Werte (11) betragen.

Für das entsprechende Gitter ergibt sich:

$$(26)\quad \begin{cases} C_0 = \dfrac{2b+a}{2b+2a}; \quad C_n = -\dfrac{1}{2\pi n}\sin\left(\dfrac{\pi n a}{a+b}\right)\dfrac{1}{\sqrt{1-\left(\dfrac{n\lambda}{p}\right)^2}}; \\ 1 \leqq n \leqq r, \end{cases}$$

und

$$(27)\quad C_n = -\frac{i}{2\pi n}\sin\left(\frac{\pi n a}{a+b}\right)\frac{1}{\sqrt{\left(\dfrac{n\lambda}{p}\right)^2-1}}; \quad n > r.$$

Daß wir in (26) § 4 keine reflektierte Welle erhalten haben, wie in (16), liegt in den verschiedenen Sprungwerten und erklärt sich dadurch, daß bei der betreffenden Ergänzung (über welche wir in § 4, bei dem Übergang zu dem negativen Halbraum, d. h. im Licht, nicht gesprochen haben) in (26) § 4 das Glied $\frac{e^{-i\varkappa x_1}}{2} - \frac{e^{-i\varkappa x_1}}{2} = 0$ wegfällt.

Wie wir aus (24) ersehen, wird bei den Sprungwerten (19) das Babinetsche Theorem *nicht* erfüllt.

§ 9. Folgerungen aus dem vorhergehenden und Bemerkungen zu den Kottlerschen Sprungwerten.

Wir wenden uns jetzt zu der am Schluß des § 7 modifizierten Form der älteren Beugungstheorie, indem wir dieselbe auf die Maxwellschen Gleichungen übertragen. Dies bedeutet, daß wir die tangentialen Komponenten von $\mathfrak{E}$ oder $\mathfrak{H}$ in der Öffnung gleich denjenigen der einfallenden Welle annehmen und auf der Schattenseite des Schirmes gleich Null. Wir setzen also hierbei gewisse *Randwerte* und fordern, daß die Lösung dieselben erfüllt.

Wir nehmen wieder als einfallende Welle die Welle (1) § 4, betrachten einen Spalt und fordern, daß innerhalb desselben:

$$[\mathfrak{n}\mathfrak{H}] = [\mathfrak{n}\mathfrak{H}_0] = \frac{\mathfrak{f}}{c} \tag{1}$$

sei und auf der Schattenseite des Schirmes (1) gleich Null.

Wir haben, wie gesagt, jetzt Randwerte und da dieselben für die ganze *YZ*-Ebene gegeben sind, so können wir dieselben mit Hilfe von (14) § 2 erfüllen und erhalten:

$$\mathfrak{E} = \frac{2ic}{\varkappa}\operatorname{rot}^2\mathfrak{N}; \quad \mathfrak{H} = -2\operatorname{rot}\mathfrak{N}, \tag{2}$$

wobei

$$2\mathfrak{N} = 2\mathfrak{f}\frac{1}{4\pi c}\int\limits_f \frac{e^{-i\varkappa r}}{r}\,df = -\mathfrak{f}\frac{2}{c\varkappa}\sqrt{\frac{q}{2\pi}}\,\Phi_{1/2,0} \tag{3}$$

sein wird. D. h. aber, wir erhalten exakt dieselbe Lösung wie diejenige des vorigen Paragraphen bei den Bedingungen (8) für einen Spalt.

Demnach führt uns die modifizierte Auffassung der älteren Beugungstheorie zu den Sprungwerten (8) § 8 hier und umgekehrt führen diese Sprungwerte zu dieser modifizierten Theorie.

Wir haben also eine analoge Reziprozität, wie in § 7 für die Kottlerschen Sprungwerte und der ursprünglichen älteren Beugungstheorie.

Die von Kottler angenommenen Sprungwerte bezeichnet er als charakteristisch für einen schwarzen Schirm.

Wir können die Sprungwerte (8) § 8 als solche deuten, die für einen vollkommen reflektierenden Schirm charakteristisch sind, aber nur angenähert (dies folgt schon wegen des Auftretens einer stehenden Welle im negativen Halbraum).

Um dieses einzusehen, führen wir folgenden Satz an:

„Haben wir einen vollkommen reflektierenden unendlich dünnen ebenen Schirm (YZ-Ebene), so sind die tangentialen Komponenten der *gesamten* magnetischen Kraft auf den Teilen der YZ-Ebene, welche frei vom Schirm sind, gleich den entsprechenden Komponenten der einfallenden Welle, unabhängig von der Art der letzteren."

Diesem Satz genügt die Sommerfeldsche Lösung für eine Halbebene, auch bei schiefer Inzidenz, ferner die Lösungen für eine kreisrunde Scheibe, eine ebensolche Öffnung, für einen Streifen und einen Spalt (vgl. Anmerkung am Schluß dieses Paragraphen).

Allgemein erhellt dieser Satz, unter anderem auch auf Grund der Überlegung, daß, unabhängig von der Art der einfallenden Welle, die tangentialen Komponenten der elektrischen Kraft der *gebeugten* Welle, auf beiden Seiten des Schirmes gleich und entgegengesetzt denjenigen der einfallenden Welle sein müssen. D. h. diese Komponenten der gebeugten Welle sind in bezug auf die YZ-Ebene symmetrisch.

Hieraus folgt nun, daß die tangentialen Komponenten der magnetischen Kraft der gebeugten Welle unsymmetrisch in bezug auf diese Welle sein werden. Demnach ergibt sich laut der allgemeinen Theorie der Wellengleichung (7) § 1[1], daß die YZ-Ebene in den von dem Schirm freien Teilen eine Nullfläche für diese Komponenten sein wird. (Hierbei müssen wir bemerken, daß die Lösung für die gebeugte Welle, längs einer geschlossenen Kurve, die den Schirm *nicht* durchstößt, stetig und eindeutig sein muß.)

---

[1] F. Pockels, a. a. O., S. 215ff.

Hieraus fließt nun der oben ausgesprochene Satz.

Nun ersehen wir aus der ersten Gleichung (11) und (15) § 8, unter Beachtung von (11) und (12) § 4, daß die tangentialen Komponenten der gesamten magnetischen Kraft in der Fläche des Spaltes, gleich denjenigen der einfallenden Welle sein werden, wie es ja auch auf Grund der obigen Randbedingungen sein muß. Zugleich ersehen wir aber, daß die Lösung des vorigen Paragraphen für diese Komponenten, auf der Schattenseite des Schirmes, den Wert Null ergibt.

Nun wird dies aber für einen Spalt, welcher aus zwei vollkommen reflektierenden Ebenen gebildet ist, nicht der Fall sein.

Vernachlässigen wir aber hierbei die entsprechenden schattenseitigen Teile der Integrale, was praktisch gestattet ist: Falls die Dimensionen der Öffnung groß im Verhältnis zur Wellenlänge sind, wir uns weit von der Öffnung befinden und endlich wir unter kleinem Beugungswinkel beobachten, so gelangen wir zu der Lösung des vorigen Paragraphen.

Auf das Gitter übertragen lauten obige Bedingungen:

(4) a, b und p groß im Verhältnis zu λ,

und

(5) $\dfrac{n\lambda}{p}$ klein gegen eins.

Auf Grund der Bedingung (4) allein erhält man für ein Gitter, welches aus vollkommen reflektierenden Streifen besteht (vgl. Anmerkung), an Stelle von (17) § 8:

$$(6)\quad \left\{ C_n = \frac{2ie^{\frac{i\pi}{\lambda}}e^{\frac{i\pi n a}{a+b}}}{n\pi\sqrt{\pi}\sqrt{1-\frac{n\lambda}{p}}}\int\limits_0^{\sqrt{\frac{4\pi b}{\lambda}\left(1-\frac{n\lambda}{p}\right)}} e^{-it^2}\,dt - \frac{ie^{-\frac{i\pi n a}{a+b}}}{n\pi\sqrt{1+\frac{n\lambda}{p}}}. \right.$$

Für $\dfrac{n\lambda}{p} = 1$ bleibt dieser Ausdruck *endlich*, während (17) § 8 dabei unendlich wird.

Bei der Bedingung (5) erhalten wir aus (17) § 8:

$$(7)\quad C_n = -\frac{2}{\pi n}\sin\left(\frac{\pi n a}{a+b}\right);$$

zu welchem Wert auch (6), bei der obigen Bedingung, führt.

Nun entspricht aber (5), da laut (4) λ/p klein sein wird, der Forderung, daß wir nur die ersten reellen Spektren berücksichtigen, d. h. aber bei kleinen Beugungswinkeln beobachten.

Aus dem angeführten Beispiel eines Gitters ersehen wir also nun, unter welchen Bedingungen uns die Sprungwerte (8) § 8 einen vollkommen reflektierenden Schirm definieren. Exakt tuen sie dies auf jeden Fall nicht. Dies können wir aber nur deshalb behaupten, weil wir die Randbedingungen für vollkommen reflektierende Schirme kennen.

Für einen schwarzen Schirm kennen wir aber die Randbedingungen *nicht* und können deshalb nicht von vornherein behaupten, daß die Kottlerschen Sprungwerte einen solchen Schirm *exakt* charakterisieren werden.

Im Gegenteil werden sie es nach unserer Auffassung *nicht* tun.

Denn unter anderem folgt aus (5) § 6, welcher Ausdruck exakt ist, für $\frac{n\lambda}{p} = 1$ ein unendlich großer Wert.

Bei der Bedingung (5) geht (5) § 6 in (7) über und höchstwahrscheinlich werden auch die Bedingungen (4) im § 6 angenommen werden müssen.

Wie wir nun gesehen haben, ist eine Änderung der Sprungwerte mit einer Änderung der physikalischen Eigenschaften des Schirmes verbunden, d. h. mit dem Material desselben. So ergeben die Sprungwerte (19) § 8, falls wir in (24) oder (36) und (27) des vorigen Paragraphen $a = 0$ setzen:

$$\mathfrak{E}'' = \frac{1}{2} e^{-i\kappa x} = \frac{1}{2} \mathfrak{E}_0 . \tag{8}$$

D. h. einen teilweise durchlässigen Schirm.

Was für Sprungwerte tatsächlich einen schwarzen Schirm charakterisieren, können wir vorläufig im allgemeinen nicht angeben und kommen darauf in Teil II zurück.

Ferner haben wir gesehen, daß bei den Sprungwerten (8) § 8 ebenfalls das Babinetsche Theorem erfüllt sein wird. Die strenge Lösung zeigt, daß dieses Theorem z. B. bei einem vollkommen reflektierenden Streifen nicht erfüllt sein wird.

Angenähert aber, wie wir z. B. bei dem Gitter gesehen haben, bei den Bedingungen (4) und (5).[1]

---

[1] Die von mir angeführten Integrale (9) § 3 und (9) § 10 sind Spezialfälle, des allgemeinen Integrals:

$$\text{(a)}\qquad U_{\gamma,\,s,\,\nu} = -\,i\int\limits_{1-i\infty}^{1} \frac{e^{-i\varkappa z\alpha} J_{\gamma}\left(\varkappa\varrho\sqrt{1-\alpha^2}\right) J_{s}\left(q\sqrt{1-\alpha^2}\right) d\alpha}{\left(\sqrt{1-\alpha^2}\right)^{s+\gamma-2\nu+1}},$$

welches seinerseits von einem noch allgemeineren Ausdruck abhängt.

Alle diese Integrale sind nun von mir in allen Details untersucht worden, in Verbindung mit verschiedenen Koordinatensystemen, als Unterlage für die Lösung der Beugung an einer kreisrunden Scheibe, einer ebensolchen Öffnung, an einem Streifen und Spalt (bei vollkommener Reflektion).

Es war deshalb von selbst geboten und auch leicht, die gewonnenen Resultate auf die Kottlersche Auffassung der schwarzen Schirme anzuwenden.

Da aber genannten Untersuchungen über 1000 Druckseiten betragen, so konnte ich hier, selbstverständlich, nur die Resultate anführen.

Es sei hierbei bemerkt, daß die Lommelschen Integrale und Reihen (E. Lommel, „Die Beugungserscheinungen einer kreisrunden Scheibe und einer kreisrunden Öffnung“, Abh. d. bayer. Akad. 15. S. 15 ff. 1884.) aus dem obigen allgemeinen Integrale (a) folgen, indem sie letztere, angenähert, in gewissen Bezirken des Raumes und bei bestimmten Bedingungen [analog den vor (5) in diesem Paragraph angeführten] darstellen.

Zum Schluß möchte ich noch zu dem von P. Epstein in dem Enzyklopädieartikel, Bd. 5, Teil 3, Heft 3, S. 510 Gesagten noch folgendes bemerken.

Die dort angeführte Reihe s_a (244), welche Sieger für den Fall, daß die elektrische Kraft parallel dem Streifen ist, gebrauchte, ist nicht anwendbar, falls die magnetische Kraft parallel dem Streifen sein wird.

Dieses erhellt schon daraus, daß diese Reihe symmetrisch in bezug auf die ZX-Ebene der Fig. 30 ist, während doch nach dem Satz dieses § die magnetische Kraft der gebeugten Welle, welche ja eben in diesem Fall durch diese Reihe s_a dargestellt würde, auf der ZX-Ebene der Fig. 30 außerhalb des Streifens, verschwinden muß. Die Beziehung (246b) ist wohl richtig, nur muß dort eine andere Funktion $\Phi(u)$ stehen, als diejenige aus der Reihe (244).

Das Babinetsche Theorem ist nicht erfüllt.

II. Beugung an einer Halbebene.

§ 10. Die Energieströmung an der Halbebene bei den Kottlerschen Annahmen.

Als einfallende Welle nehmen wir wieder diejenige des § 4 an, d. h.:

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{k}\, e^{-i\varkappa x}; \quad \mathfrak{H}_0 = -\mathfrak{j}\, \frac{e^{-i\varkappa x}}{c}, \tag{1}$$

welche sich also in Richtung des Pfeiles (Fig. 3) bewegen wird.

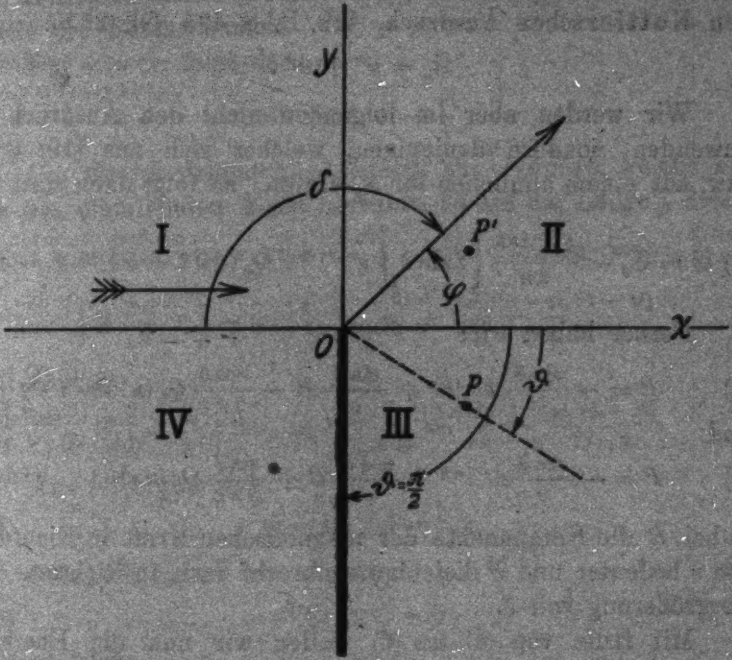


Fig. 3.

Um nun zu den Kottlerschen Formeln für die Halbebene zu gelangen, wenden wir uns zu § 4 und zwar zum Spalt und lassen die obere Halbebene ins Unendliche rücken. Hierbei brauchen wir, um den Wert von $\mathfrak{E}$ im Aufpunkt P zu berechnen, in der Fig. 1 § 3 nur $r_2 = \infty$ zu setzen, wobei $\varphi_2 = \frac{\pi}{2}$ wird.

Wir erhalten dann aus (22) § 4, falls wir hinterher φ und r an Stelle von φ_1 und r_1 schreiben und beachten, daß dabei $r_2 \cos \varphi_2 = x$ bleibt:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{k}\frac{i\sin\varphi}{2\pi}\, e^{-i\varkappa z}\int\limits_{\varkappa r}^{\infty} e^{it\cos\varphi}\, Q_0(t)\, dt, \tag{2}$$

oder, indem wir laut der Fig. 3 zu dem Winkel δ übergehen:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{k}\frac{i\sin\delta}{2\pi}\, e^{-i\varkappa z}\int\limits_{\varkappa r}^{\infty} e^{-it\cos\delta}\, Q_0(t)\, dt. \tag{3}$$

Setzen wir nun hier $-\delta$ statt δ, so erhalten wir exakt den Kottlerschen Ausdruck, Arb. B, S. 495, Gl. (25 b):

$$\mathfrak{E}_r = u^* + u^B.$$

Wir werden aber im folgenden nicht den Ausdruck (3) anwenden, sondern denjenigen, welcher sich aus (19) § 4, bzw. aus einem ähnlichen für A_2 ergibt. Es folgt dann statt (3):

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 - \frac{\mathfrak{k}e^{-i\varkappa z}}{2\pi}\left\{i\sin\delta\int\limits_0^{\varkappa r} e^{-it\cos\delta}\, Q_0(t)\, dt + \delta\right\} = \mathfrak{E}_0 - \mathfrak{k}B. \tag{4}$$

Ferner haben wir:

$$R = -\frac{\sin\delta}{c}\, e^{-i\varkappa z} + \frac{\sin\delta}{c}\, B - \frac{\cos\delta}{2\pi c}\, Q_0(\varkappa r) - i\,\frac{Q_1(\varkappa r)}{2\pi c} \tag{5}$$

und

$$P = -\frac{\cos\delta}{c}\, e^{-i\varkappa z} + \frac{\cos\delta}{c}\, B + \frac{\sin\delta}{2\pi c}\, Q_0(\varkappa r), \tag{6}$$

wobei R die Komponente der magnetischen Kraft in Richtung von r bedeutet und P diejenige senkrecht dazu, in Richtung der Vergrößerung von δ.

Mit Hilfe von (4) bis (6) wollen wir nun die Energieströmung, auf Grund des Poyntingschen Vektors

$$\mathfrak{S} = \frac{[\mathfrak{E}\mathfrak{H}]}{4\pi}$$

berechnen.

Wir bezeichnen durch $\overline{W}(\delta, r)$ den zeitlichen Mittelwert der Energieströmung senkrecht zu r in Richtung der *Vergrößerung* von δ durch eine Fläche, welche durch die Höhe eins in Richtung der Z-Achse und der Länge r bestimmt wird.

Die folgenden Rechnungen sind vollkommen exakt ausgeführt und erst hinterher, wo notwendig, in $\overline{W}(\delta, r)$, $r = \infty$ gesetzt. Da aber diese Rechnungen ziemlich umständlich sind, so geben wir hier nur die Resultate und führen nur als Beispiel an

$$\left\{\begin{aligned}\bar{W}(0,r) &= -\frac{w_0}{4\varkappa} - \frac{w_0}{4\varkappa}\left\{\sin\varkappa r\cdot Y_0(\varkappa r) - \cos\varkappa\varrho\cdot J_0(\varkappa r)\right\}\\ &\quad + \frac{w_0}{2\varkappa}\int\limits_0^{\varkappa r} Y_0(t)\cos t\,dt + \frac{i w_0}{2\varkappa}\int\limits_0^{\varkappa r} J_0(t)\,e^{-it}\,dt,\end{aligned}\right. \tag{7}$$

wovon der reelle Teil zu nehmen ist. Hierbei bedeutet $w_0 = \frac{1}{8\pi c}$ den zeitlichen Mittelwert der Energieströmung der einfallenden Welle pro Flächeneinheit.

Für $r = \infty$ folgt dann:

$$\bar{W}(0,\infty) = -\frac{w_0}{4\varkappa}\,. \tag{8}$$

Die Energieströmung, senkrecht zur Y-Achse, welche nur von der einfallenden Welle herrührt, ist auf der Länge y dieser Achse gleich $w_0\,y = w_0\,r\left(\delta = \frac{\pi}{2}\right)$. Wir erhalten dann:

$$\left\{\bar{W}\left(\frac{\pi}{2}, r\right) - w_0\,r\right\}_{r=\infty} = -\frac{w_0}{4\varkappa} - \frac{w_0(4-\pi)}{16\pi\varkappa} \tag{9}$$

und analog:

$$\left\{-\bar{W}\left(-\frac{\pi}{2}, r\right) - w_0\,r\right\}_{r=\infty} = \frac{w_0}{4\varkappa} - \frac{w_0(4-\pi)}{16\pi\varkappa}\,. \tag{10}$$

Aus (4) ergibt sich:

$$\mathfrak{E} = 0;\quad \delta = 2\pi. \tag{11}$$

Demnach haben wir allgemein:

$$\bar{W}(2\pi, r) = 0\,. \tag{12}$$

Ferner folgt:

$$-\bar{W}(-2\pi,\infty) = \frac{w_0}{2\varkappa}, \tag{13}$$

$$\bar{W}(-\pi, r) = \frac{3\,w_0}{2}\sqrt{\frac{r}{\varkappa\pi}};\quad r \longrightarrow \infty, \tag{14}$$

$$\bar{W}(\pi, r) = \frac{w_0}{r}\sqrt{\frac{r}{\varkappa\pi}};\quad r \longrightarrow \infty, \tag{15}$$

$$\bar{W}\left(\frac{3}{2}\pi, \infty\right) = \frac{w_0(4-\pi)}{16\pi\varkappa}\,. \tag{16}$$

Wir bezeichnen ferner den zeitlichen Mittelwert der Energieströmung, welche durch die Fläche eines Zylinders von der Höhe eins, dessen Achse mit der Z-Achse zusammenfällt und dessen Fläche durch den Winkel δ_1 und δ_2 begrenzt wird, *herausströmt* durch $\bar{e}(\delta_1, \delta_2, r)$ und erhalten:

$$\left\{ \bar{e}\left(-\frac{\pi}{2}, 0, r\right) + w_0 r \right\}_{r=\infty} = \frac{w_0(4-\pi)}{16\pi\varkappa} \tag{17}$$

und

$$\left\{ \bar{e}\left(0, \frac{\pi}{2}, r\right) + w_0 r \right\}_{r=\infty} = \frac{w_0(4-\pi)}{16\pi\varkappa}. \tag{18}$$

Für einen Vollzylinder ergibt sich endlich:

$$\bar{e}(0, 2\pi, \infty) = -\frac{w_0}{4\varkappa}\,. \tag{19}$$

§ 11. Kritik der Kottlerschen Behandlung der schwarzen Halbebene.

Die **Kottler**sche Lösung (3) § 10 ist unabhängig von dem Winkel ϑ der Fig. 3 der schwarzen Halbebene, wie dies aus den Ausführungen von **Kottler** folgt und wie man ja auch direkt ersehen kann, falls man ein beliebiges ϑ einsetzt und die Berechnung im Sinne eines Sprungwertproblems, laut dem § 2 ausführt.

Daß nun ϑ nicht gleich π sein kann (**Kottler**, Arb. A, S. 438, Anmerkung) ist klar, denn dann würde die schwarze Halbebene durch die Lichtquelle gehen. Daß aber hierbei **Kottler** auch den Fall $\vartheta = 0$ ausschaltet, ist nicht ohne weiteres einzusehen.

Denn die Beugung wird gerade wegen der Unabhängigkeit von dem Winkel ϑ nur durch die Z-Achse bedingt. Bei $\vartheta = 0$ wird nun die gesamte elektrische Kraft unbedingt symmetrisch in Bezug auf die ZX-Ebene sein müssen, d. h. in diesem Fall verschwinden die Sprungwerte für die elektrische Kraft. Da aber **Kottler** für diese Sprungwerte feste Werte einführt, die bei $\vartheta = 0$ *nicht* verschwinden (vgl. ferner § 14), so ist *tatsächlich für die Kottlersche Lösung* der Beugung an einer schwarzen Halbebene der Wert $\vartheta = 0$ auszuschalten, da hierbei diese Lösung ihren Sinn verliert.

Es ist wohl verständlich, daß die Beugung nicht von dem Winkel ϑ abhängen wird (wir kommen darauf noch im nächsten Paragraphen zurück), aber die Sprungwerte können sehr wohl von diesem Winkel abhängen, und eine entgegengesetzte Annahme von vornherein ist durch nichts begründet (vgl. § 14).

Aus dem obigen ersehen wir, daß die Kottlersche Lösung für die schwarze Halbebene unsymmetrisch in bezug auf die ZX-Ebene sein wird.

Diese Unsymmetrie und deshalb, nach unserer Auffassung, die Unwahrscheinlichkeit der Kottlerschen Sprungwerte als Charakteristik einer schwarzen Halbebene, geht noch klarer aus den Resultaten des vorigen § hervor, wobei wir, der Einfachheit halber, annehmen, daß laut Fig. 3 $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ ist.

Wir verfolgen nun die Gesamtströmung der Energie im ersten Quadranten der Fig. 3, welche von der Lichtquelle von links nach rechts strömt. Wie wir aus (8) § 10 ersehen, geht hiervon der Teil $w_0/4\varkappa$ in den vierten Quadranten über. Ein anderer Teil (von der gebeugten Welle her) verschwindet links oben im Unendlichen, wegen (18) § 10. Der Rest geht laut (9) § 10 durch die YZ-Ebene. Hiervon verschwindet ein Teil rechts oben im Unendlichen, der andere Teil (15) § 10, passiert die ZX-Ebene von oben nach unten, um wieder teilweise, rechts unten, im Unendlichen zu verschwinden, und andererseits Teil (16) § 10 teilweise durch die schwarze Halbebene in den vierten Quadranten des nichtphysikalischen Raumes zu gelangen. Da nun aber hier, wegen (11) und (12) § 10 die negative ZX-Ebene als vollkommen reflektierend anzusehen ist, so geht dieser Teil der Energie glatt an der ZX-Ebene vorbei und verschwindet links im Unendlichen.

Hierdurch hätten wir den Verlauf desjenigen Teiles der einfallenden Energie verfolgt, welcher im ersten Quadranten von der Lichtquelle einströmt. Diese Energie verschwindet nun insgesamt im Unendlichen im physikalischen, bzw. im *nicht*physikalischen Raum, *abgesehen* von einem Teil $w_0/4\varkappa$, welcher in den vierten Quadranten übergeht.

Es wird deshalb die Energie, welche von der Lichtquelle in diesen Quadranten gesandt wird, um $w_0/4\varkappa$ vermehrt. Von dieser Energie verschwindet nun ein Teil (18) § 10, als Beugungswelle im Unendlichen links, und der Rest (10) § 10 gelangt durch die schwarze Halbebene in den dritten Quadranten des nichtphysikalischen Raumes. Dieser Rest geht aber nicht nach oben durch die ZX-Ebene, sondern im Gegenteil, es kommt von dort die Energie (14) § 10 und beide zusammen verschwinden rechts unten im Unendlichen. Außerdem aber strömt von diesem oberhalb der X-Achse gelegenen nichtphysikalischen Raum, durch die negative ZX-Ebene (nach unten), die Energie (13) § 10.

Hieraus schließen wir, daß in diesem nichtphysikalischen Raum eine Lichtquelle vorhanden sein *muß*, was auch mit den Ausführungen von Kottler (Arb. A., S. 426) übereinstimmt.

Der Wert (19) § 10 für den Vollzylinder zeigt uns, daß die Energie $w_0/4\varkappa$ verloren geht. Diese ist aber gleich dem Teil, welcher, wie wir gesehen haben, von dem ersten in den vierten Quadranten übergegangen ist und dann durch die schwarze Halbebene im dritten Quadranten des nichtphysikalischen Raumes verschwand.

Hierdurch ist deutlich genug die Unsymmetrie der Kottlerschen Lösung gezeigt, welche zusammen mit der Notwendigkeit der Einführung einer Lichtquelle im nichtphysikalischen Raum und den Ausführungen des § 9 uns unwahrscheinlich macht die Kottlerschen Sprungwerte als charakteristisch für einen schwarzen Schirm anzusehen.

Wir werden deshalb im folgenden Paragraphen diejenigen Bedingungen aufstellen, welche nach unserer Meinung eine Halbebene erfüllen muß, um als *schwarz* gelten zu können.

§ 12. Aufstellung der charakteristischen Bedingungen der „Schwärze" einer Halbebene.

Wir wenden uns zu der Fig. 3 und nehmen an, die Halbebene sei schwarz.

Hierbei setzen wir nun fest, daß die Beugungserscheinung nicht von dem Winkel ϑ abhängen soll. Diese Annahme wird auch durch die folgenden Überlegungen gerechtfertigt, genügt aber nicht zur Charakterisierung einer schwarzen Halbebene (vgl. § 14).

Übrigens ist dies auch bei Kottler für $\vartheta > 0$ der Fall.

Wegen dieser Unabhängigkeit wird z. B. bei einer Verkleinerung von ϑ ein Teil des nichtphysikalischen Raumes des dritten Quadranten der Fig. 3 in einen ebensolchen Teil des physikalischen Raumes umgewandelt.

Da aber hierbei sich nichts ändern soll, so kann zwischen physikalischem und nichtphysikalischem Raum kein Unterschied bestehen, nur daß der letztere durch die schwarze Halbebene von uns getrennt sein wird.

Deshalb müssen wir in plausibler Weise in beiden Räumen dieselben physikalischen Gesetze als gültig annehmen. (Vgl. die diesbezüglichen Ausführungen bei Kottler, Arb. A., S. 424 ff.)

Bei Annahme der einfallenden Welle (1) § 4 wird die elektrische Kraft, bei $\vartheta = 0$, in bezug zu der ZX-Ebene symmetrisch sein. Aber wegen der Unabhängigkeit von ϑ muß dies demnach für beliebige ϑ der Fall sein. Im allgemeinen wird, bei derselben Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Welle und bei einer beliebigen Lage der elektrischen Kraft derselben, die zur Z-Achse parallele Komponente der gesamten elektrischen bzw. magnetischen Kraft symmetrisch in bezug auf die ZX-Ebene sein.

Bei $\vartheta = -\frac{\pi}{2}$ wird der frühere physikalische Raum der dritten und zweiten Quadranten in einen nichtphysikalischen verwandelt und umgekehrt.

In einem Punkt P des dritten Quadranten der Fig. 3 des physikalischen Raumes seien die Gesamtwerte $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ vorhanden.

Wir nehmen nun einen Punkt P_1 im nichtphysikalischen Raum desselben dritten Quadranten, der unterhalb von P liegen soll (in der Figur nicht gezeichnet). Dort sollen die Werte $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{H}_1$ gelten.

Machen wir nun $\vartheta = -\frac{\pi}{2}$, so vertauschen P, $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ einerseits und P_1, $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{H}_1$ andererseits ihre Rollen, wie dies aus obigem hervorgeht.

Wir gehen jetzt über, die Beziehungen zwischen $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{H}_1$ aufzustellen, welche nach unserer Auffassung für eine „schwarze“ Halbebene charakteristisch sind.

Zu dem Zweck denken wir uns in der Fig. 3 noch eine zweite Halbebene, welche mit der positiven Richtung der Y-Achse zusammenfallen soll, d. h. wir ergänzen unsere frühere schwarze Halbebene zu einer ganzen.

Dann wird aber die einfallende Welle restlos und ohne Beugung durch diese volle schwarze Ebene in den nichtphysikalischen Raum eintreten, was ja dem Begriff einer vollen schwarzen Ebene entspricht, und es werden *überall* die Werte $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{H}_0$ der einfallenden Welle vorhanden sein.

Betrachten wir nun die beiden Halbebenen und die bzw. Beugungserscheinungen separat und beachten hierbei, daß die beiden nichtphysikalischen Räume des dritten und zweiten Quadranten zu einem einzigen nichtphysikalischen Raum vereinigt werden, so müssen wir, laut dem eben Gesagten schließen, daß es sein wird:

$$(1) \qquad \mathfrak{E} + \mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}_0 ; \qquad \mathfrak{H} + \mathfrak{H}_1 = \mathfrak{H}_0 ,$$

wodurch die gesuchten Beziehungen gefunden wären.

Wir können aber auch von einer vollen Ebene ausgehen. Knicken wir dieselbe um die Z-Achse, so daß wir zwei Halbebenen bekommen mit einem stumpfen Winkel untereinander, der z. B. von der X-Achse halbiert wird. Wir können uns auch in diesem Fall keine andere Vorstellung machen, sobald wir beide Halbebenen als „schwarz“ voraussetzen, als daß auch jetzt *überall* die Werte $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{H}_0$ auftreten und keine Beugung entstehen wird.

Hierbei wird aber der Übergang zu einer separaten Behandlung jeder Halbebene plausibler, und wir erhalten dann dieselben Beziehungen (1) und man ersieht zugleich die Unabhängigkeit von dem Winkel ϑ.

Wir kehren nun zu unserer schwarzen Halbebene zurück.

Beachten wir nun, daß dieselbe auch durch den Punkt P der Fig. 3 durchgehen kann, wodurch ja nichts geändert wird, so werden in den Beziehungen (1) $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die Werte der elektrischen bzw. magnetischen Kraft auf der Schattenseite der Halbebene $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{H}_1$ die entsprechenden Werte auf der belichteten Seite der Halbebene darstellen.

Die Bedingungen (1) treten demnach an Stelle der Kottlerschen Sprungwerte, als Charakteristikum der schwarzen Halbebene.

Außer diesen Bedingungen muß selbstverständlich die Lösung so beschaffen sein, daß die einmal durch die schwarze Halbebene in den nichtphysikalischen Raum eingetretene Energie nicht wieder in den physikalischen Raum gelangen wird. Ferner muß, z. B. im dritten Quadranten der Fig. 3, in genügender Entfernung von der X-Achse vollkommene Dunkelheit herrschen usw.

Fassen wir alles zusammen, so ersehen wir, daß wir die Lösung z. B. für eine schwarze Halbebene nicht unmittelbar hinschreiben können, wie bei den Kottlerschen Sprungwerten (oder überhaupt bei gegebenen Sprungwerten), denn durch die Beziehungen (1) sind eben keine Sprungwerte festgelegt.

Hieraus folgt, daß wir keine Addition der Beugungserscheinungen im Sinne des § 5 ausführen können, genau wie bei den blanken Schirmen.

Wir müssen also für einen jeden Fall eine Lösung *suchen* (vgl. ferner § 15).

Obwohl die Lösung der Beugung für eine vollkommen reflektierende kreisrunde Scheibe und einen ebensolchen Streifen vorliegt (vgl. Anmerkung zu § 9), so ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen, hiervon zu einer „schwarzen“ (in unserem Sinn) Scheibe bzw. Streifen überzugehen, wie dies Sommerfeld getan hat, indem er einfach in seiner Lösung für die blanke Halbebene das reflektierte Licht strich.

Er gelangte dabei zu einer zweiwertigen Lösung für die schwarze Halbebene, welche gerade allen obigen Bedingungen genügt, wie wir im folgenden Paragraphen sehen werden.

Demnach ist diese zweiwertige Sommerfeldsche Lösung diejenige, welche nach unserer Auffassung einer schwarzen Halbebene entspricht.

§ 13. Die Sommerfeldsche zweiwertige Lösung für die schwarze Halbebene.

Diese Sommerfeldsche Lösung lautet unter Beachtung der Fig. 3:

$$(1)\qquad \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \frac{\mathfrak{k}\, e^{\frac{i\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}}\, e^{-i\kappa x} \int_{\infty}^{\sqrt{2\kappa r}\sin {}^1\!/_2\varphi} e^{-i\lambda^2}\, d\lambda = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{k}\, B,$$

wobei wieder als einfallende Welle die Welle (1) § 10 angenommen worden ist.

Für die Größe B in (1) können wir auch schreiben:

$$B = -\frac{\sin {}^1\!/_2\,\varphi}{\pi}\, e^{\frac{i\pi}{4}}\, e^{-i\varkappa z}\int\limits_0^{\varkappa r} e^{it\cos\varphi}\, Q_{1/2}(t)\,dt - \frac{e^{-i\varkappa z}}{2}. \tag{2}$$

Berücksichtigen wir nun, daß es sein wird:

$$\frac{e^{\frac{i\pi}{4}}}{\pi}\int\limits_0^{\infty} e^{it\cos\varphi}\, Q_{1/2}(t)\,dt = \begin{cases} -\dfrac{1}{2\sin {}^1\!/_2\,\varphi}\,; & \varphi > 0, \\[2ex] \dfrac{1}{2\sin {}^1\!/_2\,\varphi}\,; & \varphi < 0, \end{cases} \tag{3}$$

so erhalten wir statt (2):

$$B = \frac{\sin {}^1\!/_2\,\varphi}{\pi}\, e^{\frac{i\pi}{4}}\, e^{-i\varkappa z}\int\limits_{\varkappa r}^{\infty} e^{it\cos\varphi}\, Q_{1/2}(t)\,dt\,; \quad \varphi > 0. \tag{4}$$

Für $\varphi < 0$ kommt zu (4) noch das Glied $-e^{-i\varkappa z}$ hinzu. Hierdurch hätten wir den Sprung nach der geometrischen Schattengrenze verlegt.

Setzen wir nun in dem Integral (4) δ an Stelle von φ, so erhalten wir den Wert $v_{(2)}{}^B$ bei Kottler (Arb. B. S. 502).

Gehen wir nun in (1) zu dem Winkel δ über, so ergibt sich:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{k}\,\frac{e^{\frac{i\pi}{4}}\, e^{-i\varkappa z}}{\sqrt{\pi}}\int\limits_{\infty}^{\sqrt{2\varkappa r}\,\cos {}^1\!/_2\,\delta} e^{-i\lambda^2}\,d\lambda\,, \tag{5}$$

woraus dann für die Komponenten der magnetischen Kraft, analog (5) und (6), § 10 folgt:

$$R = \frac{e^{\frac{i\pi}{4}}\, e^{-i\varkappa z}\sin\delta}{c\sqrt{\pi}}\int\limits_{\infty}^{-\sqrt{2\varkappa r}\,\cos {}^1\!/_2\,\delta} e^{-i\lambda^2}\,d\lambda + \frac{i e^{\frac{i\pi}{4}}\, e^{-i\varkappa r}}{c\sqrt{2\pi\varkappa r}}\sin {}^1\!/_2\,\delta \tag{6}$$

und

$$P = \frac{e^{\frac{i\pi}{4}}\, e^{-i\varkappa z}\cos\delta}{c\sqrt{\pi}}\int\limits_{\infty}^{-\sqrt{2\varkappa r}\,\cos {}^1\!/_2\,\delta} e^{-i\lambda^2}\,d\lambda + \frac{i e^{\frac{i\pi}{4}}\, e^{-i\varkappa r}}{c\sqrt{2\pi\varkappa r}}\cos {}^1\!/_2\,\delta. \tag{7}$$

Ferner erhalten wir für die einfallende Welle auf der Halbebene bei einem Winkel $\vartheta \geqq 0$:

$$\ldots\ \mathfrak{E}_0 = \mathfrak{k}\, e^{-i\varkappa z}; \quad R_0 = \frac{\sin\vartheta}{c}\, e^{-i\varkappa z}; \quad P_0 = \frac{\cos\vartheta}{c}\, e^{-i\varkappa z}. \tag{8}$$

Beachten wir nun, daß bei $\vartheta > 0$ auf der Schattenseite der Halbebene $\delta = \pi + \vartheta$ ist und auf der Lichtseite $\delta = -\pi + \vartheta$, so ist es leicht, auf Grund von (7) und (8) zu zeigen, daß die Beziehungen (1) des vorigen Paragraphen tatsächlich erfüllt sein werden.

Für die Sprungwerte (3) § 3 ergibt sich, falls wir auch hier die positive Normale zu der Halbebene nach der Lichtseite zu rechnen:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{r}_0 \frac{2e^{\frac{i\pi}{4}} e^{-i\kappa x}}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^{\sqrt{2\kappa r}\sin{}^1/_2\vartheta} e^{-i\lambda^2} d\lambda \tag{9}$$

und

$$\mathfrak{E} = -\mathfrak{k}\frac{2e^{\frac{i\pi}{4}} e^{-i\kappa x}\sin\vartheta}{c\sqrt{\pi}} \int\limits_0^{\sqrt{2\kappa r}\sin{}^1/_2\vartheta} e^{-i\lambda} d\lambda - \mathfrak{k}\frac{2ie^{\frac{i\pi}{4}} e^{-i\kappa x}\cos{}^1/_2\vartheta}{c\sqrt{2\pi\kappa r}}, \tag{10}$$

wobei $\mathfrak{r}_0$ einen Einheitsvektor in Richtung von r bedeutet.

Aus (9) ersehen wir, daß der Sprung der tangentialen Komponente der elektrischen Kraft an der schwarzen Halbebene für $\vartheta = 0$ tatsächlich gleich Null wird, wie es die Symmetrie in bezug auf die ZX-Ebene erfordert.

Analog § 10 berechnen wir auch hier die Energieströmungen, wobei wir ebenfalls nur die Resultate anführen.

Da nun laut (6)

$$\ldots R = 0; \quad \text{für} \quad \delta = 0,\ 2\pi,\ -2\pi \tag{11}$$

sein wird, so erhalten wir allgemein

$$\bar{W}(0, r) = \bar{W}(2\pi, r) = \bar{W}(-2\pi, r) = 0. \tag{12}$$

Außerdem ist:

$$\bar{W}\left(\frac{\pi}{2}, r\right) = -\bar{W}\left(-\frac{\pi}{2}, r\right), \tag{13}$$

$$\bar{W}(\tfrac{3}{2}\pi, r) = -\bar{W}(-\tfrac{3}{2}\pi, r), \tag{14}$$

$$\bar{W}\left(\frac{\pi}{2}, r\right) = -\bar{W}\left(-\frac{\pi}{2}, r\right) \tag{15}$$

und

$$\bar{W}(\pi, r) = -\bar{W}(-\pi, r) = \frac{w_0}{2}\sqrt{\frac{r}{\kappa\pi}}. \tag{16}$$

Ferner haben wir

$$(17)\quad \begin{cases} \left\{\bar{W}\left(\frac{\pi}{2}, r\right) - w_0 r\right\}_{r=\infty} \\ \qquad = \left\{-\bar{W}\left(-\frac{\pi}{2}, r\right) - w_0 r\right\}_{r=\infty} = -\frac{w_0}{4\pi\varkappa} \end{cases}$$

und

$$(18)\quad \bar{W}(\tfrac{3}{2}\pi, \infty) = -\bar{W}(-\tfrac{3}{2}\pi, \infty) = \frac{w_0}{4\pi\varkappa}.$$

Für die Zylinderoberfläche ergibt sich ferner endlich:

$$(19)\quad \begin{cases} \left\{\bar{e}\left(-\frac{\pi}{2}, 0, r\right) + w_0 r\right\}_{r=\infty} \\ \qquad = \left\{\bar{e}\left(0, \frac{\pi}{2}, r\right) + w_0 r\right\}_{r=\infty} = \frac{w_0}{4\pi\varkappa}. \end{cases}$$

Hieraus ersehen wir folgendes:

Von dem Teil der Energie, welche im ersten Qnadranten der Fig. 3 von der Lichtquelle herrührt, geht *nichts* in den vierten Quadranten über. Ein Teil $w_0/4\pi\varkappa$ (19) dieser Energie geht links ins Unendliche und der Rest (17) in den zweiten Quadranten. Hiervon verschwindet ein Teil im Unendlichen und der andere Teil (16) geht in den zweiten Quadranten über. Dort verschwindet wieder ein Teil im Unendlichen und der Rest $w_0/4\pi\varkappa$ (18) gelangt durch die schwarze Halbebene (für welche wir wieder der Einfachheit halber $\vartheta = \pi/2$ angenommen haben) in den nichtphysikalischen Raum des vierten Quadranten, um, da laut (11) und (12) die ZX-Ebene vollkommen blank ist, im Unendlichen zu verschwinden.

Auch bei der Kottlerschen Auffassung ist die ZX-Ebene im letzteren Quadranten des nichtphysikalischen Raumes blank, wie dies aus (12), § 10, erhellt.

Während aber bei der Sommerfeldschen Lösung die negative ZX-Ebene im nichtphysikalischen Raum des ersten Quadranten ebenfalls (wegen der Symmetrie) blank ist, wird dies bei Kottler nicht der Fall sein, wie dies sich aus (13) § 10 ergibt, welcher Ausdruck gerade die Energiemenge angibt, die dort durch diese Ebene fließt.

Diese Ergebnisse stimmen im allgemeinen mit den Ausführungen von Kottler (Arb. B, Nr. 11) überein.

Deshalb ist die Tabelle von Kottler (Arb. A, S. 454) nicht maßgebend für die Beurteilung der „Schwärze“, da dort nur die elektrischen Kräfte berücksichtigt worden sind.

Aus dem Obigen ersehen wir also, daß die oberhalb der X-Achse von der Lichtquelle einströmende Energie sich um die Kante der Halbebene im Sinne des Uhrzeigers windet (nur bis zur negativen ZX-Ebene des nichtphysikalischen Raumes des vierten Quadranten) und im Unendlichen verschwindet.

Ganz symmetrisch liegen die Verhältnisse, falls wir die Energie betrachten, welche unterhalb der X-Achse von der Lichtquelle aus zuströmt. Wir brauchen deshalb nicht näher darauf einzugehen.

Ferner ergibt sich, daß wir bei der **Sommerfeld**schen Lösung nicht nötig haben, in dem nichtphysikalischen Raum eine Lichtquelle anzunehmen.

Endlich ersehen wir aus (9), daß der Sprung $\mathfrak{D}$ für die elektrische Kraft, die parallel der Kante ist, stetig in Null übergeht bei der Annäherung an die Kante.

Bei **Kottler** ist dies nicht der Fall, denn die entsprechenden Sprungwerte sind bei dem Winkel ϑ für die schwarze Halbebene gleich:

(20) $$\mathfrak{D} = \mathfrak{r}_0 e^{-i\varkappa x}; \qquad \mathfrak{E} = -\mathfrak{k} \sin \vartheta \, e^{-i\varkappa x}.$$

§ 14. Schlußbemerkungen zu den Kottlerschen Sprungwerten.

Die **Sommerfeld**sche Lösung für eine blanke Halbebene lautet, falls wir die einfallende Welle (1) § 4 absondern, unter Beachtung der Fig. 3, bei einem beliebigen Winkel ϑ und falls wir sofort zu dem Winkel δ übergehen:

(1) $$\left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \frac{\mathfrak{k}\, e^{\frac{i\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}} \Bigg\{ & e^{i\varkappa r \cos \delta} \int\limits_{\infty}^{\sqrt{2\varkappa r}\cos {}^1/_2 \delta} e^{-i\lambda^2} d\lambda \\ & + e^{i\varkappa r \cos(\delta + 2\vartheta)} \int\limits_{\infty}^{-\sqrt{2\varkappa r}\cos {}^1/_2 (\delta + 2\vartheta} e^{-i\lambda^2} d\lambda \Bigg\}. \end{aligned} \right.$$

Die entsprechenden Sprünge auf der Halbebene sind:

(2) $$\mathfrak{D} = 0$$

und

(3) $$\mathfrak{E} = -\mathfrak{k} \frac{4 \sin \vartheta \, e^{-i\varkappa x} e^{\frac{i\pi}{4}}}{c\sqrt{\pi}} \int\limits_{0}^{\sqrt{2\varkappa r}\sin {}^1/_2 \vartheta} e^{-i\lambda^2} d\lambda - \mathfrak{k} \frac{4 i e^{\frac{i\pi}{4}} e^{-i\varkappa r} \cos {}_1/_2 \vartheta}{c\sqrt{2\pi\varkappa r}}.$$

Nun denken wir uns durch den Punkt P der Fig. 8 eine geometrische Ebene.

Diese belegen wir einmal mit den Kottlerschen Sprungwerten (20) § 13 das andere Mal mit den Sprungwerten (9) und (10), § 13 und endlich mit den Sprungwerten (2) und (3).

Mit Hilfe von § 2 erhalten wir dann im ersten Fall die Kottlersche Lösung (2) § 10, im zweiten Fall die zweiwertige Sommerfeldsche Lösung und endlich im dritten Fall die Lösung (1).

Wollen wir nun aus diesen drei Lösungen diejenige für eine schwarze Halbebene ermitteln, so fällt die dritte Lösung weg, da sie vom Winkel ϑ abhängt (abgesehen davon, daß wir wissen, daß diese Lösung einer blanken Halbebene entspricht).

Es bleiben also zwei Lösungen übrig, welche vom Winkel ϑ unabhängig sind. Daß dies bei der Kottlerschen Lösung der Fall ist, kann man mit Hilfe von § 2 direkt nachweisen, wie anfangs in § 11 schon bemerkt wurde.

Wir führten obige Beispiele an, um zu zeigen, daß die Unabhängigkeit vom Winkel ϑ eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung zur Definition einer schwarzen Halbebene ist.

Die Wahl zwischen den obigen zwei Lösungen entschieden wir zugunsten der zweiwertigen Sommerfeldschen Lösung aus Gründen, die wir noch einmal zusammenfassen wollen.

1. Die Kottlerschen Sprungwerte geben Veranlassung zu unendlich großen Werten der Amplituden beim Gitter in § 6. Da nun diese Sprungwerte allgemeine Gültigkeit beanspruchen und außerdem für die Halbebene, unserer Auffassung nach, nicht zu gebrauchen sind, so müssen wir sie auch allgemein verwerfen.

2. Bei der schwarzen Halbebene ergibt sich Unsymmetrie in bezug auf die ZX-Ebene und deshalb kein stetiger Übergang von ϑ zu $-\vartheta$, während bei der Sommerfeldschen Lösung Symmetrie herrscht und dieser Übergang stetig erfolgt.

3. Bei der Sommerfeldschen Lösung ist es nicht notwendig, wie bei der Kottlerschen, im nichtphysikalischen Raum eine Lichtquelle anzunehmen.

4. Die Beugungserscheinungen addieren sich im Sinne des § 5. Nun kann man sich aber nicht gut vorstellen, daß die Beugungswelle eines Schirmes auf den anderen Schirm nicht wirken soll, d. h. die obige Addition, exakt genommen, ist nicht verständlich.

Hierzu fügen wir noch folgendes bei:

Vergleichen wir die Kottlerschen Sprungwerte (20) § 13 mit denjenigen von (8) § 8, welche sich bei einem beliebigen Winkel ϑ schreiben:

$$\mathfrak{D} = 0; \qquad \mathfrak{E} = -\mathfrak{f}\frac{2}{c}\sin\vartheta \cdot e^{-ikx}, \tag{4}$$

so ersehen wir, daß hier $\mathfrak{D} = 0$ und $\mathfrak{E}$ doppelt so groß ist wie bei Kottler.

In beiden Fällen ist das Babinetsche Theorem erfüllt.

Nach unserer Auffassung ist der Kottlersche Schirm kein schwarzer, sondern nur angenähert ein solcher. Ebenfalls stellt (4), wie wir wissen, nur angenähert einen blanken Schirm dar.

Jetzt vergleichen wir die Sprungwerte (9) und (10), § 13, mit (2) und (3). Auch hier wird im zweiten Fall $\mathfrak{D} = 0$ und $\mathfrak{E}$ doppelt so groß sein wie im ersten Fall.

Nach unserer Auffassung haben wir im ersten Fall tatsächlich eine schwarze Ebene und im zweiten Fall wissen wir, daß es eine blanke Halbebene sein wird.

Daß die Kottlersche Lösung nach unserer Auffassung eine Annäherung für die schwarze Halbebene ergibt, ersieht man schon daraus, daß (9) und (10), § 13, für große r in die Kottlerschen Werte (2), § 13, übergehen.

Endlich geht $\mathfrak{D}$ in (12), § 13, bei $r \to 0$ stetig in Null über, was auch erklärlich scheint, da die elektrische Kraft parallel der Kante ist, während bei Kottler diese nicht eintritt, wie aus (20), § 13, ersichtlich (siehe ferner den folgenden Paragraph).

§ 15. Betrachtungen über beliebige, unendlich dünne schwarze Schirme.

Wir denken uns jetzt in der YZ-Ebene beliebige unendlich dünne schwarze Scheiben gelegen, die also zusammen einen schwarzen Beugungsschirm bilden. Indem wir nun durch eine dieser Scheiben von der Lichtseite aus durchgehen, gelangen wir in den entsprechenden nichtphysikalischen Raum. Dasselbe können wir auch bei einer anderen Scheibe tun.

Wir setzen nun fest, daß alle diese nichtphysikalischen Räume einen einzigen Raum bilden, und zwar wird dies der nichtphysikalische positive Halbraum sein.

Denken wir uns nun in diesen Raum, so werden uns obige Scheiben als Öffnungen erscheinen, d. h. wir werden den „komplementären“ Beugungsschirm „sehen“. Dieses deckt sich mit den Überlegungen von Kottler (Arb. A, Nr. 5 und 10), und wir nehmen an, daß wir dort die komplementäre Lichterscheinung „erblicken“, und zwar *dieselbe*, welche wir im positiven physikalischen Halbraum bei einem komplementären Schirm beobachtet hätten.

Wir müssen deshalb das Babinetsche Theorem auch in diesem allgemeinen Fall als erfüllt betrachten, was auf dasselbe herauskommt, als ob wir die Beziehungen (1) des § 12 auch hier als richtig annehmen.

Denn bezeichnen wir wie früher durch $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$ die gesamte elektrische bzw. magnetische Kraft im positiven physikalischen Halbraum für einen Punkt P, und durch $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{H}_1$ die entsprechenden Werte im nichtphysikalischen Halbraum für einen Punkt P_1, welcher dem Punkt P entspricht, so ist laut dem Früheren

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}', \tag{1}$$

wobei sich $\mathfrak{E}'$ auf die gebeugte Welle bezieht. Ferner ist auf Grund des Gesagten

$$\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}''. \tag{2}$$

Setzen wir nun (1) und (2) bzw. die entsprechenden Ausdrücke für die magnetische Kraft in (1), § 12 ein, so ergibt sich eben das Babinetsche Theorem.

Wir müssen sofort ausdrücklich hervorheben, daß, wenn aus den Beziehungen (1), § 12, die Erfüllung des Babinetschen Theorems für den physikalischen *und* den nichtphysikalischen Raum folgt, wir dieses letztere nicht behaupten dürfen, falls genanntes Theorem im physikalischen Raum erfüllt sein wird.

Z. B. wissen wir, daß dies bei den Kottlerschen Sprungwerten der Fall ist. Nun ergibt sich aber aus (4), § 10, unter Beachtung des nach (8), § 13 Gesagten, für die rechte Seite von (1), § 12 nicht $\mathfrak{E}_0$, sondern der Wert $\mathfrak{E}_0 - i\frac{\vartheta e^{-i\kappa x}}{\pi}$. Dieses ist eben eine Folge der Kottlerschen Sprungwerte, welches Resultat ebenfalls gegen die Kottlersche Auffassung der Beugung an schwarzen Schirmen spricht.

Wie wir nun gesehen haben, führten uns die Beziehungen (1), § 12 bzw. das obige modifizierte Babinetsche Theorem, im Falle der schwarzen Halbebene, zu anderen Resultaten als die Kottlerschen Sprungwerte. Dies wird auch im allgemeinen der Fall sein.

Da nun, wie wir dies schon öfters betont haben, diese Beziehungen keine Sprungwerte darstellen, so genügen sie nicht zur Aufstellung einer eindeutigen Lösung und es müssen deshalb noch andere Bedingungen gegeben sein, die sich aus der Untersuchung der „Schwärze“ eines jeden Schirmes ergeben müssen, analog wie wir dies bei der schwarzen Halbebene gesehen haben.

So kommen wir z. B. bei einem Spalt, welcher aus zwei schwarzen Halbebenen gebildet ist, beim Umklappen der einen Ebene um 180° zu der Beugung an nur einer Ebene. Wird sich nun dieser Drehungswinkel aber wenig von 180° unterscheiden, so wird praktisch die Erscheinung wenig von der Beugung, nur an einer Ebene verschieden sein.

Allen diesen und noch anderen Umständen muß die Lösung für zwei Ebenen Rechnung tragen.

Wir ersehen ferner, daß wir durch Streichung des letzten Gliedes in (1), § 14, zu dem Ausdruck (5), § 13, gekommen sind. Hierbei müssen wir beachten, daß dieses gestrichene Glied nicht nur das reflektierte Licht darstellt, sondern auch die Abhängigkeit von dem Winkel ϑ enthält. Demnach führt uns die Streichung dieses Gliedes zu der geforderten Unabhängigkeit von dem Winkel ϑ, wobei auch die notwendige Symmetrie in bezug auf die ZX-Ebene erhalten wird.

Hätten wir die Lösung für zwei blanke Ebenen, so würde wahrscheinlich nach Streichung des reflektierten Lichtes eine solche Abhängigkeit vom Winkel übrig bleiben, welche den oben geschilderten Verhältnissen entspricht. Es ist ja außerdem klar, daß beim Umklappen der einen blanken Ebene um 180° wir ebenfalls die Beugung nur an einer blanken Ebene erhalten müssen.

Im Anschluß an die Ausführungen des § 12 müssen wir zu dem Obigen noch hinzufügen, daß wir im nichtphysikalischen Raum keine Lichtquellen annehmen dürfen, denn in diesem Raum sollen ja dieselben Erscheinungen auftreten, wie im physikalischen Raum bei einem komplementären Schirm. Deshalb müssen auch im ersteren Raum dieselben physikalischen Gesetze angenommen werden wie im physikalischen Raum.

Alles zusammenfassend können wir also folgendes aussagen:

„Das Problem der Beugung an schwarzen Schirmen kann nicht als Sprungwertproblem bei vorher angegebenen Sprungwerten betrachtet werden, sondern es müssen die Bedingungen der ‚Schwärze‘ für jeden Schirm besonders untersucht werden, unter Innehaltung des **Babinet**schen Theorems für den nichtphysikalischen Raum.“

Anhang.

Erwiderung an F. Kottler.

In seiner Arb. B, S. 469—473 macht **Kottler** einige Bemerkungen zu meinen Arbeiten[1]), auf welche ich hier erwidern möchte.

In § 1 meiner Arbeit I, auf welche sich **Kottler** bezieht (S. 469, Anmerkung), rede ich nur von *geschlossenen* Oberflächen, was ich vorläufig auch jetzt tun werde. Auf ungeschlossene Oberflächen komme ich später zurück.

Nun führt **Kottler** mein Integral ((18), S. 469) an, welches ja nichts anderes ist, als das Integral 7), § 1 dieser Arbeit. Hätte nun **Kottler** von diesen Gleichungen den Rotor genommen, so wäre er unmittelbar zu den Gleichungen (9), § 1 dieser Arbeit gekommen, welche er als die **Larmor**schen bezeichnet. Übrigens ersehen wir aus § 1 dieser Arbeit, daß diese Larmorschen Gleichungen in den Macdonalschen Gleichungen enthalten sind, denen in diesem Sinne die Priorität zukommt.

---

[1]) **W. v. Ignatowsky**, „Diffraktion und Reflexion abgeleitet aus den **Maxwell**schen Gleichungen“. Ann. d. Phys. **23**. S. 875. 1907 (hier zitiert unter Arbeit I) und Fortsetzung, Ann. d. Phys. **25**. S. 99. 1908 (hier zitiert unter Arbeit II).

Beachtet man ferner den Zusammenhang aller Gleichungen des § 1 mit dem allgemeinen Ausdruck (6), § 1 dieser Arbeit, so scheint mir die Bemerkung von Kottler (S. 471): „Der Nutzen dieser Umformung (18b) der simplen Kirchhoffschen Formel . . . ist nicht einzusehen“ nicht zutreffend.

Ferner bemerkt Kottler (S. 469, oben): „Wir geben zuerst seine Formel und dann seine der Kirchhoffschen Interpretation nachgebildete Auffassung des Beugungsproblems für den schwarzen Schirm als eines Randproblems“ und weiter auf S. 470, oben: „Ignatowsky setzt lichtseitig beliebig vorgeschriebene Randwerte ein und betrachtet Schirme aus beliebigem nichtschwarzem Material, während er schattenseitig die Nullwerte von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ beibehält.“

Hierzu möchte ich bemerken, daß meine zitierten Arbeiten nichts mit „schwarzen“ Körpern zu tun haben und auch nicht mit Körpern aus „beliebigem nichtschwarzem“ Material. Denn aus den Voraussetzungen des § 2, Arbeit I, geht klar hervor, daß ich nur *vollkommen reflektierende* Körper betrachte.

Ferner habe ich nicht auf der Schattenseite die Nullwerte für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ angesetzt, sondern nur die entsprechenden schattenseitigen Integrale *vernachlässigt*, wie dies aus dem Schluß der Ausführungen des § 3, Arbeit I, folgt und ausführlich im § 8 der Arbeit II diskutiert wird.

Meine Arbeiten stellen eben eine angenäherte Lösung für *vollkommen* reflektierende Körper (dazu noch Zylinderkörper, d. h. ebenes Problem) dar im Sinne der Bedingungen, welche vor (4), § 9 dieser Arbeit angeführt sind.

Hieraus geht auch hervor, daß ich nicht mit ungeschlossenen Flächen operierte. Angenommen aber, ich hätte dies getan, falls man tatsächlich auf Grund einer angenäherten Lösung darauf schließen könnte.

Dann kämen, da ich die Gleichungen (7), § 1 dieser Arbeit anwende, die Linienintegrale $\mathfrak{e}^{(3)}$ und $\mathfrak{h}^{(3)}$ bei Kottler, S. 471, in Betracht, um den Maxwellschen Gleichungen zu genügen.

In diesen Integralen müßten aber nicht $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{H}_0$ stehen, wie bei Kottler, sondern die vollen Werte $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, wie dies aus § 3, Arbeit I und § 8, Arbeit II folgt.

In diesem Fall spielen aber beide Integrale für uns keine Rolle.

Denn da wir es mit einem ebenen Problem zu tun haben (senkrecht zur Z-Achse), so verschwindet $\mathfrak{h}^{(3)}$, falls die elektrische Kraft parallel der Z-Achse ist, da $\mathfrak{E}$ auf der Oberfläche eines vollkommen reflektierenden Schirmes gleich Null sein wird. Das Integral $\mathfrak{e}^{(3)}$ verschwindet aber einfach deshalb, weil $\mathfrak{H}$ senkrecht zum Linienelement sein wird.

Ist die magnetische Kraft parallel der Z-Achse, so verschwindet $\mathfrak{h}^{(3)}$, weil jetzt $\mathfrak{E}$ senkrecht zu diesem Element sein wird. Aber auch $\mathfrak{e}^{(3)}$ kommt für uns nicht in Betracht, denn berechnen wir $\mathfrak{E}$ laut (2) § 1 aus $\mathfrak{H}_z$ der Formel (9) Arb. II, S. 108, so erhalten wir bei den dortigen Annäherungen denselben Wert für $\mathfrak{E}_m$.

Hieran anknüpfend will ich ein Beispiel anführen, aus welchem das Obige noch klarer hervortreten wird.

Nehmen wir nun an, ich hätte tatsächlich in meiner Arbeit mit ungeschlossenen Flächen operieren wollen. Dann kann man dem dort behandelten Fall folgende Fassung geben im Einklang mit den vorhergehenden Ausführungen.

Wir denken uns parallel der Z-Achse einen unendlich dünnen Halbzylinder mit der konvexen Seite zu der Lichtquelle gewendet und dem Radius g (entsprechend der Arbeit I, S. 886).

Nun belegen wir diesen Halbzylinder mit den Sprungwerten (4), § 14.

Dann verschwindet $\mathfrak{E}$ für $\vartheta = 0$, was dem Winkel $\varphi = \pi/2$ auf S. 887 (unten) meiner Arbeit I entspricht.

Diese Sprungwerte entsprechen vollkommen den von mir angenommenen Randwerten des § 3, Arbeit I, und wir erhalten dann dieselben Resultate wie in der Arbeit I, falls wir dort eine ebene einfallende Welle annehmen. Denn diese Sprungwerte entsprechen ja, wie wir in § 9 gesehen haben, einem blanken Schirm bei den Bedingungen, die vor (4), § 9, angeführt sind, welche Bedingungen gerade in meiner Arbeit erfüllt sind.

Deshalb haben meine zitierten Arbeiten prinzipiell nichts mit der Arbeit von Kottler bezüglich der Beugung an *schwarzen* Schirmen zu tun, analog wie die eben angeführten Sprungwerte, die *annähernd* für *blanke* Schirme gelten, verschieden sind von den Kottlerschen Sprungwerten, die einen *schwarzen* Schirm charakterisieren sollen.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität, im Juli 1925.

(Eingegangen 16. Juli 1925.)

2. *Über elektrische Ladungen in der Atmosphäre;*
von W. N. Obolensky.

Die Frage über die Höhe des Ionisationsvermögens der atmosphärischen Luft sowie über den Ionengehalt, der für beide Vorzeichen einer Volumeinheit zukommt, hat eine wichtige Bedeutung für sämtliche sich in der Atmosphäre bildenden elektrischen Prozesse; dennoch kann diese Frage bis jetzt noch nicht als gelöst betrachtet werden. Die üblich bei elektrometeorologischen Beobachtungen benutzten Aspiratoren des Typus Ebert oder des vervollkommneten Typus Swann geben nur annähernde Werte der Anzahl der sich gewöhnlich bewegenden Ionen an und sind gänzlich ungeeignet schwer bewegliche Ionen, deren Anzahl, laut Langevin, Gockel, Pollock und andere, zuweilen 50mal und mehr den Betrag an gewöhnlich bewegenden Ionen übertrifft, zu registrieren. Unter solchen Bedingungen ist es unmöglich, aus den Differenzen zwischen der Anzahl der in einer Volumeinheit enthaltenen positiven und negativen Ionen, die mittelst Messungen mit solchen Instrumenten berechnet sind, sich eine einigermaßen annähernde Vorstellung über den Betrag an tatsächlich in der Atmosphäre vorhandenen freien oder Volumladungen zu machen. Von diesen Erwägungen ausgehend, wurden für die Messungen der atmosphärischen Volumladungen mehrere Methoden, die verschieden von dem obenerwähnten Verfahren sind, vorgeschlagen. Im Jahre 1882 hat hierzu Lord Kelvin[1]) auf dem Internationalen Kongresse auf die Möglichkeit hingewiesen die Luftelektrisation mittels eines Kollektors, der im Zentrum einer aus dünnem Drahtnetze gemachten und gut geerdeten Hülle sich befände, zu untersuchen. Der Kollektor wird mit einem Elektrometer verbunden und gibt also das Potential im Zentrum des Netzes. Dieses Potential ist offenbar durch elektrische, innerhalb des Netzes enthaltenen Ladungen sowie durch die auf der inneren Fläche der Netzhülle sich setzenden elektrischen Ladungen bedungen. Nachdem das Potential inmitten der Hülle gemessen ist, kann der Durchschnittswert der Ladung, die auf die Volumeinheit der inneren Luft zukommt, ausgerechnet werden. Auf diese Weise wurde eine Reihe von Messungen seitens Chauveau[1]), Mache[2]) und anderen ausgeführt. Die am sorgfältigsten verrichteten Beobachtungen, die ein ganzes Jahr währten, wurden von Kähler[3]) auf dem Potsdamer Observatorium ausgeführt.

---

[1]) Conférence internationale pour la détermination des Unités électriques. S. 89. Paris 1882.

Eine zweite Methode hat im Jahre 1907 Daunderer[4]) vorgeschlagen. Das Wesentliche dieser Methode besteht in der Messung der Intensität des elektrischen Feldes, mittelst Kollektoren, die auf drei Höhen, z. B. auf den Höhen von 0,1 und 2 m, aufgestellt werden. Auf Grund dieser Messungen kann die Volumladung mittelst der Poissonschen Gleichung berechnet werden. Diese Methode hat Daunderer während eines ganzen Jahres für Messungen in Oberbayern angewandt. Ebenso hat diese Methode, mit einer registrierenden Aufstellung, Norinder[5]) für seine Beobachtungen in Upsala, die während zwei Jahren dauerten (1918—1920), ausgenutzt.

Eine dritte Methode, wie bereits erwähnt, besteht im Aspirieren der zu untersuchenden Luft durch einen Zylinderkondensator und in der Messung der spezifischen Ionenzahl für beide Vorzeichen; die Differenz zwischen beiden soll die freie Raumladung ergeben. Diese Methode hat Gockel[6]) im Jahre 1917 wieder aufgenommen.

Alle drei erwähnten Methoden haben die oder jene Unvollkommenheiten und führten bis zur letzten Zeit oftmals zu widersprechenden Resultaten. In der Aufstellung von Kelvin muß tatsächlich die geerdete Netzhülle mit negativen elektrischen Ladungen geladen sein, wobei diese Ladung sich in Zusammenhang mit der Variation des elektrischen Erdfeldes ändern muß. Beim Vorhandensein solcher Ladungen wird ein wesentlicher Vorrat von positiven Ionen inmitten des Netzes aspiriert, während den negativen Ionen der Zutritt innerhalb des Netzes wesentlich erschwert ist. Im Resultate der Messungen müssen also beträchtlich große positive Ladungen erhalten werden. Im Vergleich mit anderen Methoden gibt diese Methode tatsächlich bedeutend zu große positive Ladungen und zeigt beinahe keine negativen Ladungen, woselbst mit den anderen Methoden öfters auch negative Ladungen erhalten werden. Die Methode von Daunderer kann offenbar nur in dem Falle angewandt werden, wenn in der Poissonschen Gleichung die Derivanten des Potentials in horizontaler Richtung unbeachtet bleiben können, d. h. wenn die Dichte der elektrischen Ladung konstant ist; die Beobachtungen zeigen dagegen, daß diese Ladungen, besonders in des Tagesstunden während des Sommers, sehr variieren und daß man deswegen nicht die erwähnten horizontalen Komponente vernachlässigen darf. Was endlich die dritte Methode betrifft, so besteht hier die Hauptschwierigkeit darin, daß es beinahe unmöglich ist, alle, sogar die schwach beweglichen Ionen im Kondensator aufzufangen; es würden dazu sehr lange Zylinderkondensatoren und ein geräumiges Feld innerhalb des Kondensators notwendig sein. Bei bedeutender Potentialintensität auf den Einfassungen des Kondensators werden aber die Kraftlinien sehr gekrümmt und es entsteht gewöhnlich ein Ausblasen aus dem Kondensator derjenigen Ionen, die geradezu den Messungen unterliegen sollten.

---

[1]) Chaveau, Étude de la variation diurne de L'électricité atmosph. II. Mémoires. S. 103. 1902.

[2]) R. Mache, Physik. Zeitschr. 4. S. 587. 1903.

[3]) R. Kähler, Meteor. Zeitschr. 40. S. 204. 1923.

[4]) A. Daunderer, Dissertation, München 1908; Phys. Zeitschr. 8. S. 181. 1907; 10. S. 113. 1909.

[5]) H. Norinder, Geogr. Annal. Heft I. Stockholm 1921 und S. 116, 1922; Meteorol. Zeitschr. 38. S. 117. 1922.

[6]) A. Gockel, Neue Denkschriften der Schweiz. Naturw. Gesellschaft 54. S. 1. 1917.

Ich werde nicht eingehend bei den Resultaten der früheren, nach den beschriebenen Methoden ausgeführten Beobachtungen verweilen. Genügend ist es zu bemerken, daß die Methode von Kelvin fast ausschließlich positive und dabei beträchtlich große Werte ergibt. So z. B. hat Kähler für Potsdam den jährlichen Mittelwert als gleich $+0,58$ ESE./m^3 gefunden, mit einem Maximum $+0,67$ für November, Januar und Februar und einem Minimum $+0,36$ für August. Gleichzeitig haben die Beobachtungen von Daunderer für Bayern im Sommer $+0,60$ und im Winter $-0,48$ ergeben, wobei der Jahrgang sich direkt als entgegengesetzt dem Jahresgange für Potsdam aufweist. Norinder hat aus seinen Beobachtungen auf der Höhe von 0—2 m einen Durchschnittswert von — 0,05 ESE./m^3 und auf der Höhe von 1—3 m — 0,20 (im Sommer — 0,11 und im Winter — 0,29) erhalten. Also bei Norinder überwiegen in einem erheblichen Grade die negativen Werte. Gockel hat den jährlichen Mittelwert für $\varepsilon + = 0{,}32$ und für $\varepsilon - = -0{,}33$ erhalten, im Durchschnitt erwies sich der Wert der freien Ladung gleich — 0,01. Was die täglichen Variationen betrifft, so haben Kähler und Norinder erhöhte Werte in den Morgen- und Nachtstunden erhalten. Die erwähnten Unvollkommenheiten dieser Methoden und die Uneinigkeit der erhaltenen Resultate gaben uns Anlaß, die Messungen der elektrischen Raumladungen auf folgende Weise aufzustellen: die zu untersuchende Luft wird durch ein mit Filtern ausgefülltes Rohr aspiriert; die Filter haben den Zweck, sämtliche elektrische Ladungen aufzuhalten; das Rohr muß sorgfältig isoliert und von dem äußeren elektrischen Felde geschützt werden; außerdem wird das Rohr mit einem Elektrometer verbunden; dasselbe dient für Messungen der Ladungen, die in das Rohr beim Aspirieren der zu untersuchenden Luft eintreten.

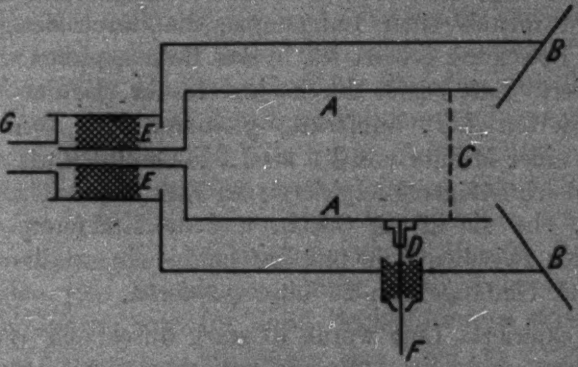


Fig. 1.

Auf der Fig. 1 ist unser Apparat schematisch vorgeführt. Ein inneres Messingrohr *A A*, von einer Länge von 42 cm und einem Diameter von 12 cm ist sorgfältig durch zwei Bernsteine *D* und *E* von dem übrigen System isoliert und ist fast nach seiner ganzen Länge ziemlich dicht mit Watte gefüllt; im Rohr ist innerlich eine netzartige Messingscheibe *C*, die fest an dem Wattenfilter gepreßt ist, eingeschaltet. Mittelst des Stiftes *F*, der durch den Bernsteinpfropfen durchgeht, ist das Rohr *A A* mit einem Elektrometer von Dolezaleck (Sensibilität gegen 300 mm auf 1 Volt) verbunden. Das innere Rohr sowie der Elektrometer und sämtliche verbindenden Teile sind mit gut geerdeten Metallschutzvorrichtungen überspannt.

Die zu untersuchende äußere Luft tritt in das Rohr *A A* durch einen Trichter *B B*, der fest zum Fenster auf der Höhe von etwa 1 m von dem Boden angepaßt ist, ein. Statt einer Glasscheibe ist im Fenster eine sorgfältig geerdete Metallscheibe eingesetzt; diese Metallscheibe ist mit einem runden Aufschnitte zum Einlassen der äußeren Luft versehen. Die Luft wird mittels einer Luftpumpe, die durch den Elektromotor in Bewegung gesetzt ist, in das Rohr aspiriert; man ließ die aspirierte Luft zuerst durch eine Gasuhr, die das Volumen der aspirierten Luft anmerkte, passieren; im Durchschnitt wurde in einer Minute von 1,5 bis 1,8 Kubikfuß Luft aspiriert. Um ein gleichmäßigeres Aspirieren der Luft zu erreichen, mußte die Luft, ehe sie in die Gasuhr und die Luftpumpe eintrat, durch einen zwischen Rohr und Luftpumpe eingestellten Kolben von einem Umfange von 20 Liter passieren.

Die aspirierte Luft wurde so stark durch den Wattefilter aufgehalten, daß die Differenz zwischen dem Drucke der äußeren Luft und dem Drucke der aus dem Rohr austretenden Luft bis 60 mm an der Quecksilbersäule ausmachte. Provisorisch ausgeführte Versuche überzeugten uns, daß der Apparat vollständig vom äußeren elektrischen Felde geschützt sei; sogar während des Gewitters, wenn die Luft nicht aspiriert wurde und das ganze System isoliert war, blieb der Elektrometer in voller Ruhe. Um eine Überzeugung zu gewinnen, daß der Wattenfilter sämtliche mit der aspirierten Luft eintretende Ionen aufhält, wurden folgende Kontrollversuche ausgeführt: vor dem Apparate wurde ein zweites Rohr von gleicher Dimension und von gleicher Filterfüllung, wie das Rohr *A A*, vorangesetzt. Eher die zu untersuchende Luft in den Apparat eintrat, sollte dieselbe zuerst durch dieses Vorderrohr passieren; die Versuche zeigten, daß dieses Ergänzungsrohr alle Ladungen absorbierte und in das Rohr *A A* trat bereits nur neutrale Luft ein (wenigstens innerhalb der

Grenzen der Sensibilität des Elektrometers). Außerdem wurde durch eine Reihe von Versuchen festgesetzt, daß bei Abwechselung der Geschwindigkeiten, mit denen die zu untersuchenden Ladungen (innerhalb der Grenzen von 1,5 bis 2,5 Kubikfuß in der Minute) aspiriert wurden, der Elektrizitätsverhalt stets konstant blieb.

Die Beobachtungen wurden im Parke des Forstinstituts ausgeführt; vor dem Gebäude, auf dessen Südseite im ersten Stocke der Apparat aufgestellt war, liegt eine ziemlich große Wiese von ungefähr 2—3 Dessiatinen im Umfange, mit rasenbedecktem Boden und einem Blumenbeet belegt, sowie mit hohen undicht zerstreuten Bäumen des Parkes umrahmt. Jede Beobachtung bestand aus elf alle Minuten ausgeführten Ablesungen des Elektrometers und der Gasuhr; für jede Minute wurde die entsprechende Dichte der Ladung bestimmt und auch der mittlere Wert der Dichtigkeit für Perioden von 10 Minuten ausgerechnet. Bei starken Schwankungen der Ladungen wurde der Elektrometer jede 10 oder sogar 5 Sekunden abgelesen. Die Beobachtungen wurden ununterbrochen vom 1. September 1923 bis zum 30. September 1924 durchgeführt. An klaren Tagen wurden die Beobachtungen im Laufe der vollen 24 Stunden jede Stunde ausgeführt. Der Sommer des vergangenen Jahres war für diese Beobachtungen sehr günstig.

Dabei kann ich nicht umhin, dem Hrn. O. J. Makarenkoff und anderen Beobachtern des Meteorologischen Observatoriums des Forstinstituts, die öfters 24 Stunden abwechselnd am Apparate verweilten, für ihre mir stets bei meiner Arbeit erwiesene aktive Mithilfe meinen Dank auszusprechen.

Gegenwärtig ist das umfangreiche Beobachtungsmaterial, das 13 Monate umfaßt, bearbeitet worden. Die erhaltenen Hauptresultate sind hiernächst angegeben.

Wählt man nur niederschlagsfreie Tage, sowie diese Tage ohne starkem Nebel und überhaupt ohne heftige Luftperturbationen und dabei nur klare Tage aus, so wird ein scharf ausgeprägter täglicher Gang erhalten (Tab. 1). Dieser tägliche Gang ist verschieden für verschiedene Jahreszeiten; für bedeckte Tage behält der tägliche Gang im ganzen seinen Charakter nur mit einem etwas wenig scharfen Ausdrucke als für die klaren Tage. Es sei bemerkt, daß die in der Tabelle angeführten Zahlen in zehntausendsteln der absolut elektro-

Tabelle 1.

Täglicher Gang der Raumladungen.
(Die Ladungen sind in 10^{-4} ESE im Kubikmeter gegeben.)

	Mitternacht	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Januar	522	400	288	247	241	258	336	412	487	509	439	377
Februar	497	467	350	266	122	5	105	436	660	664	549	342
März	601	472	383	362	475	472	334	393	516	454	319	267
April	897	857	726	618	570	556	500	426	325	207	255	312
Mai	340	299	224	180	177	170	148	136	124	56	5	−14
Juni	315	262	275	298	262	278	188	150	88	− 10	− 28	− 73
Juli	384	417	401	383	365	337	281	95	−188	− 381	− 428	− 414
August	456	451	414	368	325	254	169	70	−614	−1228	−1541	−1481
September	141	216	224	204	211	278	291	136	− 82	−1546	−4606	−6421
Oktober	227	174	111	9	−93	−136	−91	−46	− 38	32	126	138
November	424	395	359	329	295	263	273	303	350	388	404	338
Dezember	786	364	168	269	628	902	997	938	681	545	589	542
Jahr	466	398	327	294	298	303	294	287	192	− 26	− 326	− 507
Juli-Sept.	327	361	346	318	300	290	247	100	−295	−1052	−2192	−2772
Dez.-Febr.	602	410	268	260	330	388	479	595	609	573	526	420

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Januar	202	222	335	394	442	467	575	723	690	587	563
Februar	60	108	265	340	319	366	478	600	700	700	586
März	182	232	238	118	189	393	496	557	551	532	613
April	350	334	351	420	541	685	787	863	924	950	919
Mai	− 48	− 48	− 47	− 37	− 17	6	78	205	257	275	314
Juni	− 82	− 88	− 88	− 61	− 56	− 20	43	91	174	343	411
Juli	− 396	− 373	− 401	− 466	− 524	− 510	− 356	−123	83	241	329
August	− 908	−1103	−1388	−1411	−1378	−1399	−1096	−357	266	488	489
September	−6645	−8167	−8954	−7323	−4387	−1907	− 536	−113	−64	− 8	71
Oktober	100	183	272	313	337	328	279	238	200	226	266
November	259	408	576	599	458	480	584	484	409	483	478
Dezember	482	721	804	808	753	845	1059	1134	1161	1339	1206
Jahr	− 537	− 631	− 670	− 526	− 277	− 22	190	359	446	513	520
Juli-Sept.	−2650	−3214	−3581	−3067	−2096	−1272	− 663	−198	95	240	296
Dez.-Febr.	248	350	468	514	505	559	704	819	850	875	785

statischen Einheiten auf einen Kubikmeter (10^{-4} ESE im Kubikmeter) gegeben sind.

Untersuchen wir einen der Wintermonate, z. B. Januar. Wie es aus der Tabelle und der Fig. 2 zu ersehen ist, ist für diesen Monat ein scharf ausgedrückter doppelter täglicher Gang vorhanden, mit zwei Maximis um 9 Uhr früh (0,0509 ESE/m^3) und um 8 Uhr abends (0,0723) und zwei Minimis um 4 Uhr morgens (0,0241) und um 1 Uhr nachmittags (0,0202). Im Durchschnitt erhalten wir für Januar den Wert 0,0416; die Amplitude der täglichen Schwankungen beträgt 0,0521; ohne Ausnahme sind alle mittleren stündlichen Werte positiv. Sehr wichtig ist es zu bemerken, daß die Intensität des Feldes im Winter ziemlich denselben täglichen Gang aufweist; für Slutsk (Pavlovs) bei Leningrad ist das Hauptminimum ebenso um 4 morgens und das Hauptmaximum um 8 Uhr abends vorhanden; das nachmittägige Minimum und das Morgenmaximum sind ebenfalls, aber in einer sehr schwach ausgeprägten Form, bemerklich.[1]) Der tägliche Gang der Intensität des Feldes kann offenbar durch die Distribution in den unteren Schichten der Atmosphäre, der freien elektrischen Ladungen erklärt werden: gegen 8 Uhr abends verteilen sich oberhalb der Erdoberfläche intensive positive Ladungen, die die Intensität des Feldes verstärken und dieselbe zum Maximum bringen. Um 4 morgens erreicht die Dichte der freien positiven Ladungen ihr Minimum und gleichzeitig zeigt sich ein Minimum der Intensität des Feldes. Obgleich um 1 Uhr nachmittags ein noch tieferes Minimum der Dichtigkeit der elektrischen Ladungen wohl auch zur Erscheinung kommt, ist dennoch dasselbe nicht mit einer Schwächung der Intensität des Feldes begleitet; die Ursache einer derartigen Uneinigkeit kann vielleicht durch die respektiv geringe Mächtigkeit der

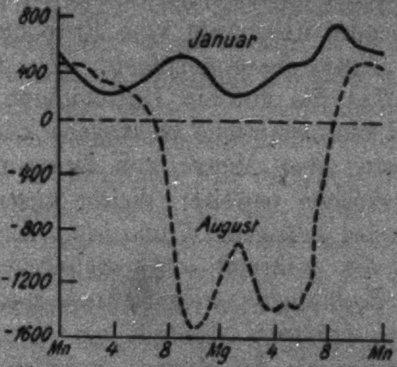


Fig. 2.

---

[1]) W. Obolensky, Geophys. Sbornik IV. Lief. 2. 1923 (auf russisch).

mit geschwächten elektrischen Ladungen versehene Schicht bedungen sein.

Dem oben erwähnten täglichen Gang kann folgende Erklärung gegeben werden: das gegen 1 Uhr nachmittags vorhandene Hauptminimum fällt mit der Zeit der stärksten Einwirkung der Erdoberfläche auf die an ihr anliegenden Luftschichten zusammen; zu dieser Zeit ist sogar während der Wintermonate das Entstehen von sei es nur schwachen aufsteigenden Strömen sowie das Ausbilden von horizontalen Strömungen möglich; unter der Wirkung solcher Ausströmungen vermögen bedeutende Massen von negativ geladenen, von der Schneedecke oder überhaupt vom Erdboden abgetrennten Teilchen in die Atmosphäre gelangen. Zu dieser Tageszeit besitzen in der Tat die unteren Erdschichten eine minimale Transparenz und eine schwache elektrische Leitfähigkeit, was das Vorhandensein einer Menge von langsamen Ionen und überhaupt Dunstkernen beweist. Weiter unten werden Fälle angeführt, wann bei heftigem Winde im Winter starke negative Ladungen, die während eines Schneegestöbers bis zu 5 ESE in einem Kubikmeter stiegen, beobachtet worden sind; in solchen Fällen entsteht ebenfalls ein Wechseln der Vorzeichen in der Intensität des Feldes. Folglich kann im Laufe der Nachmittagsstunden an mehr oder weniger normalen Tagen eine bedeutende Sättigung der Atmosphäre mit negativen Ladungen, sowohl wie auch eine gewisse Herabminderung der freien positiven Ladung in den unteren Atmosphärenschichten stattfinden. Zeigt dennoch die Intensität des Feldes dabei kein tiefes Minimum, so kann bereits dieser Umstand durch eine geringe vertikale Mächtigkeit der Schicht, die der erwähnten Wirkung unterworfen war, erklärt werden.

In den Tagesstunden während des Sommers muß der Einfluß der aufsteigenden Ströme viel schärfer hervortreten und auf eine mächtigere atmosphärische Schicht verbreitet werden; wie wir es weiter sehen werden, zeigen sich in der Tat in den Morgenstunden im Sommer bedeutende negative Freiladungen, die ein sehr scharfes Minimum der Intensität des Feldes hervorrufen. Zu der Zeit des Sonnenuntergangs werden die erwähnten Luftströmungen nach und nach schwächer; absteigende Strömungen beginnen sich zu zeigen und die negativen Teilchen setzen sich allmählich nieder; unter der Wirkung des zu der Erdoberfläche gerichteten elektrischen Feldes fangen gleichzeitig die positiven Ladungen sich mehr und mehr in den unteren atmosphärischen Schichten zu versammeln an und gegen 8 Uhr abends erweist sich ein Maximum der positiven Ladung, der mit einem scharf ausgeprägten Maximum der Intensität des Feldes begleitet ist. Im weiteren Verlaufe fängt die positive Dichtigkeit der Ladungen zu sinken an. Dieses Sinken scheint durch nachstehende Umstände bewirkt zu sein: zu dieser Tageszeit tritt im Winter gewöhnlich eine Formierung des Reifes hervor, dessen Teilchen gleichzeitig mit sowohl den positiven, als mit den negativen massiven Ionen sich auf den Erdboden niederzulassen pflegen, wobei aber die positiven Ionen, deren Anzahl in den unteren atmosphärischen Schichten überwiegend ist, sich in einer größeren Quantität niedersetzen müssen. Die Dichtigkeit der elektrischen Ladung sinkt dabei allmählich und gegen 4 Uhr morgens erreicht dieselbe ihr Minimum; zu derselben Zeit erweist sich auch die minimalste Intensität des Feldes. Wie bekannt, werden zu dieser Zeit sowohl die Transparenz als die Leitfähigkeit der Atmosphäre am größten, da die letztere hinlänglich von den Dunstkernen befreit wird und der Reifsformierungsprozeß fast aufhört. Infolge der Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit und unter der Einwirkung des Erdfeldes, fängt auch zu dieser Zeit der Bewegungsprozeß der positiven Ionen nach abwärts und der negativen Ionen nach aufwärts stark sich zu entwickeln an; nach und nach entsteht in den unteren Luftschichten ein Aufsammeln der positiven Ladungen, weswegen um 9 Uhr früh ein Morgenmaximum der Dichtigkeit der elektrischen Ladungen, der mit dem Maximum der Intensität des elektrischen Feldes zusammentrifft, eintritt. Ziemlich ähnlichen Charakter hat der Gang auch für die übrigen Wintermonate; die Tabelle gibt den täglichen Gang der Ladungsdichtigkeit im Durchschnitt für drei Monate: Dezember, Januar und Februar.

Interessant ist es zu notieren, daß das Nachtminimum für November sich um 5 Uhr früh zeigt, für Dezember — um 2 Uhr nachts, für Januar — um 4 Uhr früh, für Februar um 5 Uhr früh und für März um 6 Uhr früh oder daß die Zeit der Nachtminimis fast dieselben Änderungen aufweist, wie die Zeit des Sonnenuntergangs und des Einbrechens der Nacht.

Im Durchschnitt für die erwähnten drei Wintermonate erwies sich die mittlere Dichtigkeit der Ladungen gleich 0,0507 ESE/m³; das absolute Maximum bezieht sich auf 10 Uhr abends und beträgt 0,0875, das absolute Minimum auf 1 Uhr nachmittags und beträgt 0,0248; die Amplitude der täglichen Schwankung war gleich 0,0627 und überstieg also den täglichen Mittelwert.

Was die Sommermonate betrifft, so ist der tägliche Gang für dieselben etwas ein anderer. So z. B. für August erhalten wir einen nahezu einfachen täglichen Gang (Fig. 2) mit einem Maximum gegen 11 Uhr abends 0,0489 und einem Minimum für die Tagesstunden. Das Tagesminimum für August (sowohl wie auch für Juli) hat eine kompliziertere Form, indem sich dasselbe aufweist, als wäre es in zwei Minimi (gegen 10 Uhr morgens (— 0,1541) und um 4 Uhr nachmittags (— 0,1411), die durch ein sekundäres Maximum (— 0,0908) getrennt wären, geteilt.

Die Entstehung eines derartigen täglichen Ganges kann auf folgende Weise erklärt werden: wie es bereits erwähnt wurde, stellt in den Tagesstunden besonders während der Sommerzeit die Erdoberfläche eine Urquelle vor, die permanent unsere Atmosphäre mit negativen Ladungen versieht. Haben in den Morgenstunden die vertikalen auf- und absteigenden Strömungen noch nicht eine bedeutende Stärke erreicht, so wird die Atmosphäre durch die von der Erdoberfläche steigenden Partikeln immer mehr und mehr mit negativen Ladungen geladen. Kaum fangen aber die Mittagsstunden heranzurücken an, so entwickeln sich immer mächtiger die vertikalen Strömungen, wobei die negativen Ladungen emporgerissen werden, während den positiven Ladungen eine Fallbewegung zukommt. Im Resultate wird dabei die mittlere Dichtigkeit der negativen Ladung vermindert und gegen 1 Uhr nachmittags erhält dieselbe ihren Minderwert. Hinterher werden die vertikalen Strömungen immer schwächer und die Versorgung der unteren Luftschichten mit positiven Ladungen läßt allmählich nach; unterdessen fängt wiederum die Anzahl der noch immer von dem Erdboden hinüberwandernden negativen Ladungen zu wachsen an und gegen 4—5 Uhr nachmittags erreicht die negative Raumladung ihr Maximum.

Ferner werden die vertikalen aufsteigenden Ströme um so viel schwächer, daß die negativen Ladungen auf den Erdboden zu fallen beginnen, wobei die negative Raumladung nach und nach sinkt, bis endlich gegen 9 Uhr dieselbe ihr Vorzeichen umkehrt. Das Abendmaximum um 11 Uhr nachts kann auf dieselbe Weise erklärt werden, wie das Maximum für die Wintermonate; das Morgenminimum gegen 4 Uhr früh hat nicht Zeit genug, der kurzen Nacht wegen, sich erkennbar zu entwickeln; dieselbe Bemerkung bezieht sich ebenfalls auch zum Morgenmaximum. Der mittlere tägliche Wert für August beträgt — 0,0471 ESE, das Hauptmaximum ist gleich — 0,0489 und das Hauptminimum — 0,1541; die Amplitude des täglichen Ganges ist gleich 0,2030.

Für Juli und September wurde ein ungefähr ähnlicher Charakter des täglichen Ganges erhalten, während im Juni, welcher bei uns im Jahre 1924 verhältnismäßig kalt war, ein fast einfacher täglicher Gang mit einem Maximum 0,0411 um 11 Uhr abends und einem Minimum — 0,0099 um Mittagszeit erhalten wurde. Eben ein ähnlicher täglicher Gang ist auch für den Monat Mai vorhanden: Maximum 0,0340 um Mitternacht und Minimum um 1 Uhr nachmittags. Die Beobachtungen der Intensität des Feldes, die auf dem Pavlovskschen Observatorium für die Periode 1916—1920 ausgeführt wurden, zeigten, daß für den Sommer ein fast einfacher täglicher Gang der Intensität des Feldes mit einem Minimum gegen 1 Uhr nachmittags und einem Maximum gegen Mitternacht erhalten wird. Der erwähnte tägliche Gang der Intensität des Feldes kann hinreichend durch die täglichen Variationen der elektrischen Raumladungen in den unteren atmosphärischen Schichten erklärt werden.

Es ist interessant zu bemerken, daß in den Tagesstunden im Sommer durchschnittlich für ein Intervall von 10 Minuten negative Ladungen erhalten werden, wobei dieselben in kurzer Zwischenzeit erhebliche Variationen nach der Stärke erfahren und sogar ihr Vorzeichen ändern; die positiven Ladungen sind dabei beträchtlich schwächer als die negativen; besonders häufig geschieht dieses Wechseln der Vorzeichen der Ladungen gegen 1—2 Uhr nachmittags, d. h. zur Zeit der stärksten Entwicklung der aufsteigenden und der absteigenden Ströme; infolgedessen tritt im Juli, August und September, wie schon angegeben, gegen 1—2 Uhr nachmittags ein sekundäres Maximum ein (Fig. 2). Zu dieser Tageszeit erscheint die atmosphärische Luft als wäre sie in kleine Ströme oder Wirbel zerteilt, die sich stark in betreff der elektrischen Ladungen unterscheiden. Bei Ablesungen des Elektrometers, die jede 10 Sekunden ausgeführt wurden, wurden dabei Raumladungen erhalten, die innerhalb der Grenzen von — 20 bis + 2 ESE im Kubikmeter schwankten. Dergleiche Schwankungen wurden in Nachtstunden im Sommer und im Laufe des ganzen Tages in der Winterzeit nicht beobachtet.

Die Tab. 2 enthält die Grenzen, innerhalb denen die Werte der elektrischen Raumladung in einzelnen Monaten schwankten; es sind auch sowohl die mittleren maximalen und minimalen Werte, als die absoluten maximalen und minimalen Werte, die aus Beobachtungen für eine Periode von 10 Minuten und von 1 Minute erhalten wurden, angegeben. Aus dieser Tabelle ist es zu ersehen, daß die einzelnen Werte der elektrischen atmosphärischen Raumladungen innerhalb breiten Grenzen schwanken können, besonders in der Sommerzeit; so z. B. für September sind die Werte der Ladungen, die sich aus den Beobachtungen für die Periode von einer Minute ergeben, innerhalb der Grenzen von 2,136 bis — 8,415 begriffen, wogegen für Dezember (die stärksten Winterschwankungen) dieselben nur innerhalb der Grenzen von 0,567 bis — 0,007 liegen.

Tabelle 2.

Maximale und minimale Werte der Dichtigkeit.

Monate	Mittlere Werte		Absolute Werte für 10 Min.		Absolute Werte für 1 Min.	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Januar	0,1092	0,0091	0,2493	—0,0345	0,294	—0,046
Februar	0,1276	0,0190	0,2350	0,0002	0,303	—0,022
März	0,0979	—0,0281	0,2705	—0,0883	0,405	—0,294
April	0,1019	0,0066	0,2607	—0,0361	0,936	—0,116
Mai	0,0531	—0,0228	0,0929	—0,2945	0,998	—0,855
Juni	0,0538	—0,0229	0,1620	—0,0970	0,191	—0,197
Juli	0,0550	—0,0833	0,0969	—0,1869	0,169	—0,322
August	0,0798	0,3487	0,2016	—1,6271	0,442	—5,981
Septemb.	0,1262	—1,1804	0,2642	—5,2774	2,136	—8,415
Oktober	0,0819	—0,0313	0,1940	—0,1936	0,350	—0,574
November	0,0926	0,0014	0,2176	—0,0516	0,307	—0,364
Dezember	0,3756	—0,0138	0,4419	—0,0273	0,567	—0,008

Im Jahresmittel ist ein fast einfacher täglicher Gang mit einem Maximum um 11 Uhr abends und einem Minimum um

8 Uhr nachmittags erhalten worden, außerdem ist ein kaum erkennbares sekundäres Minimum um 3 Uhr nachts und ein sekundäres Maximum um 5 Uhr früh vorhanden.

Nun gehen wir zum jährlichen Gang der elektrischen Raumladung über. Wie es aus der letzten vertikalen Spalte der Tab. 1 zu ersehen ist, stellt sich der jährliche Gang auf folgende Weise vor: das Maximum fällt auf Dezember und = 0,0756 ESE im Kubikmeter, das Minimum auf September und = – 0,2305; nur die Monate Juli, August und September geben negative Werte; die übrigen 9 Monate geben positive Werte. Im großen Ganzen ist der jährliche Gang ein ziemlich gleichmäßiger mit Ausnahme von April, der ein sekundäres Maximum (0,0570) ergibt; dabei muß aber in Betracht genommen werden, daß im Jahre 1924 April schneebedeckt war und sich durch eine niedrige Temperatur auszeichnete; dazu muß noch zugerechnet werden, daß wir imstande waren für April nur 6 normale Tage auszuwählen, die durchaus nicht als klare Tage zu betrachten sind; es ist möglich, daß bei einer größeren Anzahl von Beobachtungen die erwähnte Abweichung vom normalen jährlichen Gange nicht zum Vorschein kommen würde. Der erhaltene jährliche Gang der Dichtigkeit der elektrischen atmosphärischen Ladungen gibt uns die Möglichkeit, dem jährlichen Gang der Intensität des Feldes, der ebenfalls ein Maximum für die Winterzeit und ein Minimum für die Sommermonate zeigt, eine ausreichende Erklärung zu geben. Wenn man mit Beobachtungen für solche kurze Perioden, wie z. B. 1—2 Jahre, zu tun hat, so kann bemerkt werden, daß zuweilen der jährliche Gang der Intensität des Feldes ebenfalls sekundäre Maximi für die Winterzeit aufzuweisen pflegt.

Außer an klaren, normalen Tagen wurden die Beobachtungen auch an Tagen mit Regenfall, Schneefall, Schneegestöbern, Nebelbildungen usw. ausgeführt; derartige Beobachtungen wurden möglichst oft, aber hauptsächlich nur während den Tagesstunden ausgeführt.

Zuerst gehen wir zur Untersuchung der Beobachtungen während des Regens über. Es sei bemerkt, daß zum Schutz des Apparats gegen direkte Eindringung der Regentropfen ein Metallschutzdach oberhalb der Fensteröffnung unter einer Neigung von 45° befestigt war, wobei der untere Rand genau in die Höhe des unteren Randes der Fensteröffnung fiel; das Metalldach war mit Seitenwänden versehen, die den Apparat von den Seiten schützen. Es wurden im ganzen 241 Beobachtungen bei Regenwetter ausgeführt; die Intensität des Regens wurde nach Augenmaß geschätzt, wobei wir 4 Gruppen desselben unterschieden haben: starker Regen, minderstarker Regen, mittelstarker Regen und schwacher Regen. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind in der Tab. 3 angegeben.

Tabelle 3.

Beobachtungen während des Regens.

Intensität des Regens	Anzahl d. Beobachtungen	Mittlere Raumladung	Mittlere maximale Raumladung	Mittlere minimale Raumladung	Abs. Maximum der Raumladung	Abs. Minimum der Raumladung
Starker Regen . .	14	− 2,2028	+ 1,392	− 7,342	+ 11,532	− 29,760
Minderstarker Regen	14	− 0,9749	− 0,142	− 2,369	+ 1,740	− 5,832
Mittelstarker Regen	73	− 0,5809	− 0,076	− 1,440	+ 3,600	− 0,988
Schwacher Regen .	140	− 0,0753	+ 0,058	− 0,024	+ 2,292	− 2,430

Wie es aus dieser Tabelle zu ersehen ist, ist die mittlere Dichtigkeit der elektrischen Ladungen negativ, wobei der absolute Wert der Raumladung mit dem Zuwachs der Intensität der Niederschläge steigt. Nur in 36 Fällen aus der gesamten Zahl von 241 Beobachtungen oder in 15 Proz. aller Fälle, war die mittlere elektrische Raumladung positiv; gegen 80 Proz. dieser letzten Fälle kommt auf die Zeit der schwachen Regenfälle zu, wann ohnehin an niederschlagsfreien Tagen sogar bei trübem Wetter in der kälteren Jahreszeit beträchtliche positive Ladungen vorhanden sind.

Während des Niederfallens von minderstarkem Regen wurden positive Ladungen sehr selten beobachtet und in keinem einzigen Falle erhielt die mittlere Dichtigkeit einen negativen Wert. Bei mittelstarkem (73 Fälle) und bei starkem Regen (14 Fälle) waren respektiv nur 7 und 2 Fälle vorhanden, die im Durchschnitt positive elektrische Raumladungen aufwiesen.

Nach unseren Beobachtungen ist also die Dichtigkeit der Ladungen während des Regens im großen ganzen negativ, wobei dieselbe mit dem Zuwachs der Intensität des Feldes steigt. Die bisweilen vorkommenden positiven Ladungen sind nur während starker Regen, vorzugsweise von einem gewitterhaften Charakter, sowie bei schwachen Regen, vorhanden; im ersten Falle ändert sich öfters das Vorzeichen der Ladung vom positiven auf ein negatives und umgekehrt; im zweiten Falle sind nur schwache positive Ladungen vorhanden; die Einwirkung der Niederschläge äußert sich in diesem Falle nur im Sinne der Verminderung der gewöhnlichen positiven Dichtigkeit, wobei der Regen, infolge seiner Schwäche, nicht das Vorzeichen der Luftladung zu ändern vermag, besonders im Winter, wann die positiven elektrischen Raumladungen ohnehin eine bedeutende Größe aufweisen. Es sei bemerkt, daß während des Regens die zu untersuchende, von dem Apparate aspirierte Luft nur die allerfeinsten Wassertröpfchen enthalten konnten; die gewöhnlichen Regentropfen konnten in den Apparat nur in Ausnahmsfällen geraten. Im allgemeinen haben bei starken und schwachen Niederschlägen die negativen Ladungen eine bedeutende Größe, die zuweilen bis 30 ESE im Kubikmeter stieg; die positiven Ladungen erreichten in einzelnen Fällen den Wert von etwa 12 ESE.

Gehen wir nun auf die Beobachtungen während der Schneefälle über. Schließt man Fälle der Schneegestöber und Schneefälle bei starkem Winde aus, so werden folgende Resultate, die 221 Beobachtungen umfassen, erhalten (Tab. 4).

Tabelle 4.

Beobachtungen bei Schneefall.

Intensität	Anzahl d. Beobachtungen	Mittlere-Dichtigkeit	Mittleres Maximum	Mittleres Minimum	Absolutes Maximum	Absolutes Minimum
Starker Schneefall	10	+ 0,0995	+ 0,481	− 0,278	+ 2,024	− 1,484
Mittelstarker „	42	+ 0,0848	+ 0,135	+ 0,043	+ 0,576	− 0,088
Schwacher „	169	+ 0,0472	+ 0,079	+ 0,025	+ 0,517	− 0,052

Wie es diese Tabelle zeigt, werden während der Schneefälle im großen ganzen positive Luftladungen erhalten; der absoluten Größe nach sind dieselben im allgemeinen bedeutend geringer, als während des Regens. Die absolute Dichtigkeit der Ladungen steigt mit dem Zuwachs der Intensität der Schneefälle. Unter 10 in 3 Fällen von stark fallendem Schnee, die auf Anfang November zukommen, wurden im Durchschnitt negative Raumladungen beobachtet, wobei in 2 Fällen ausschließlich negative Ladungen überwogen; die übrigen 7 Fälle wiesen im Durchschnitt eine positive Dichtigkeit auf, wobei in 5 Fällen ausschließlich negative Ladungen vorhanden waren. Nicht selten können also bei starkem Schneefall negative Ladungen vorhanden sein, die zum größten Teil mit positiven Ladungen binnen einem und demselben Schneefalle untereinander abzuwechseln pflegen.

Bei mittelstarkem Schneefall wurde unter 42 in 2 Fällen im Durchschnitt eine negative Raumladung beobachtet, wobei in einem von diesen Fällen einzelne Ablesungen positive Ladungen aufwiesen. Unter den übrigen 40 in 37 Fällen wurden ausschließlich positive Ladungen erhalten und nur in 3 Fällen wurden einzelne negative Ladungen abgelesen. Was die schwachen Schneefälle betrifft, so wurden unter 169 nur in 6 Fällen im Durchschnitt negative Ladungen erhalten, wobei in 3 Fällen außer negativen Ladungen auch positive Ladungen beobachtet wurden, die aber miteinander abwechselten; unter den übrigen 163 in 146 Fällen waren ausschließlich positive Ladungen beobachtet und nur in 17 Fällen waren einzelne negative Ladungen konstatiert, wobei dennoch positive Ladungen in überwiegender Quantität vorhanden waren. Für sämtliche untersuchten Schneefälle, die nicht in Verbindung mit starkem Winde verliefen oder mit Schneegestöbern begleitet waren, schwankten die einzelnen Werte der Luftladungen innerhalb der Grenzen von 2,024 bis — 1,434 ESE im Kubikmeter.

Bei windschwachem Schneefall hat sich also folgendes Sachverhältnis erwiesen: die Luft war meistenteils positiv geladen, negative Ladungen fanden vorzugsweise während starkem Schneefalle statt. Die Intensität der Ladungen war während des Schneefalls bedeutend geringer als während des Regens.

Es waren einige Fälle unter unseren Beobachtungen vorhanden, wenn Regen und Schnee abwechselnd aufeinander folgten; in diesen Fällen wurde eine scharfe Veränderung des Wertes der elektrischen Raumladung beobachtet. Dieser Fall ist durch folgendes Beispiel veranschaulicht: am 30. April 1924 ergaben die Beobachtungen von $2^h\,49^m$ bis 59^m p., bei mittelstarkem Schneefall in Verbindung mit Regen eine mittlere Dichtigkeit von – 0,0028 ESE im Kubikmeter, mit einem Maximum von – 0,074 und einem Minimum von – 0,0088; dann aber, wenn der Schneefall aufhörte und der Regen anfing, ergeben die Beobachtungen von 8h 0m bis 10m p. einen Wert der mittleren Dichtigkeit – 0,6250 mit Maximum – 0,420 und Minimum – 0,630.

Nach Aufhören des Regens oder Schneefalls nehmen die elektrischen atmosphärischen Ladungen nach und nach in einem verhältnismäßig kurzen Zeitraum (etwa binnen 10 bis 15 Minuten) wieder ihre normalen Werte an. Ein Beispiel vom 18. Mai 1924 veranschaulicht dieses Sachverhältnis:

Tabelle 4.

Zeit	Mittlere Ladung	Maximum	Minimum	Wetterzustand
2h 15–27m p.	– 0,0642	– 0,034	– 0.122	5 CuNi: vor dem Regen
2h 27–38m p.	– 0,6250	– 0,490	– 0,890	Feiner, zieml. dichter Regen
2h 38–48m p.	– 0,4680	– 0,400	– 0,580	Regen hörte auf; Sonne fängt an zu scheinen
2h 48–58m p.	– 0,0364	0,000	– 0,066	2 Cu, 10 Minuten nach dem Regen

Beim Herannahen des Gewitters sind öfters erhöhte (und dabei meistens negative) Werte der elektrischen Raumladung beobachtet worden. So z. B. in der Nacht vom 15. Juni 1924 von 11h 29m bis 11h 50m nachts (Bewölkung 10 CuNi, vor dem Gewitter heftige Donnerschläge, kein Regen) war die mittlere Dichtigkeit – 0,2380, Maximum – 0,154 und Minimum – 0,334 ESE im Kubikmeter.

Unsere Beobachtungen zeigten, daß beim Aspirieren der Luft während des Regens vorzugsweise negative Ladungen erhalten werden. Dagegen haben die Beobachtungen auf dem Potsdamer und auch auf anderen Observatorien gezeigt, daß die elektrischen Ladungen der Regentropfen sich meistenteils als positiv aufweisen. Diese Resultate stimmen mit der Theorie der Gewitterelektrizität gut überein, die vor kurzer Zeit durch die Arbeiten von Lenard[1]) eine eingehende Entwicklung bekommen hat und gemäß welcher beim Niederfallen der Wassertröpfchen von der Fläche größerer Tropfen in den aufsteigenden Strömen sich stets unter gewissen Bedingungen allerfeinste Tröpfchen loslösen, wobei die letzteren negativ und die groben Tropfen positiv geladen sind; ist die Geschwindigkeit der aufsteigenden Ströme gering, so findet unter der Wirkung der elektrostatischen Induktion (in Übereinstimmung mit der Theorie von Elster und Geitel) eine ähnliche Verteilung der Ladung statt. Bei unseren Versuchen konnten in den Apparat beim Aspirieren der Außenluft gerade nur feinste Wassertröpfchen eindringen, während bei Elektrizitätsmessungen der Niederschläge hauptsächlich nur Ladungen der groben Tropfen beobachtet werden; der Vergleich unserer Beobachtungen mit den Beobachtungen der Elektrizität der Niederschläge bestätigt also vollkommen die Richtigkeit der Lenardschen Theorie. Zu gleicher Zeit zeigen die Beobachtungen über den elektrischen Zustand des Schnees, daß die Schneeflöckchen meist negative Ladungen geben, während unsere Beobachtungen beim Aspirieren der Luft und der allerfeinsten Schneeflöckchen hauptsächlich positive Ladungen aufwiesen. Folglich wird für Schnee ein umgekehrtes Verhältnis erhalten: die größeren Schneeflocken weisen negative und die feinsten Schneeflöckchen positive Ladungen auf. Sehr wichtig wäre es, diese Resultate durch genaue Laboratorienversuche zu begründen. Es wurde bereits oben bemerkt, daß wir Schneefälle, die mit heftigem Winde oder mit Schneegestöbern begleitet waren, eliminiert haben. Für derartige Schneefälle ergaben die Beobachtungen folgende Dichtigkeiten der elektrischen Ladungen (Tabelle 5):

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 65 S. 629. 1921.

Tabelle 5.

Schnee in Verbindung mit Wind.

	Anzahl d. Beobachtungen	Mittlere Raumladung	Mittleres Maximum	Mittleres Minimum	Absolutes Maximum	Absolutes Minimum
Schnee mit Wind	16	+ 0,0717	+ 0,172	− 0,001	+ 0,924	− 0,213
Schneegestöber	41	− 0,0058	+ 0,557	− 0,447	+ 5,584	− 5,412

Unter 16 in 4 Fällen des windstarken Schneefalls war die mittlere Raumladung negativ, wobei in einem von diesen 4 Fällen einzelne positive Ablesungen vorhanden waren; unter den übrigen 12 Fällen fand in 3 Fällen eine Abwechslung der positiven und negativen Ladungen statt, wobei im Durchschnitt das positive Vorzeichen vorherrscht; folglich, unter 16 in 7 Fällen waren negative Ladungen vorhanden. Was die Beobachtungen während der Schneegestöber betrifft, so wurden unter 41 Fällen im Durchschnitt in 15 Fällen negative Ladungen aufgewiesen, wobei unter diesen 15 Schneegestöbern in 6 Fällen ein Abwechseln der positiven und negativen Ladungen stattfand und in 9 Fällen ausschließlich negative Ladungen vorhanden waren. Die übrigen 26 Schneegestöber besaßen im Durchschnitt positive Ladungen, wobei ausschließlich positive Ladungen nur in 13 Fällen beobachtet wurden; die übrigen 13 Schneegestöber wiesen ein Abwechseln der positiven und negativen Ladungen auf. Folglich unter allen 41 Schneegestöberbeobachtungen nur in 13 Fällen wurden ausschließlich positive Ladungen abgelesen, und in den übrigen 28 Fällen waren auch negative Ladungen vorhanden. Während der Schneegestöber schwankten die Werte der Ladungen innerhalb der Grenzen von + 5,584 bis — 5,412.

Das nicht selten beobachtete Vorhandensein von negativen Ladungen beim Schneefall in Verbindung mit heftigem Winde und noch öftere Fälle solcher Ladungen bei Schneegestöbern sind offenbar durch das Aufsteigen vom Boden negativ geladener Schneepartikeln verursacht. Es sei noch bemerkt, daß währenddem der Schnee zuweilen aus dem Wege, der in der Nähe des Apparats ging, abgeworfen wurde, ebenfalls erhebliche negative Ladungen notiert waren, die bei einzelnen Ablesungen bis 3—5 ESE im Kubikmeter erreichten. Eine separate Gruppe bilden Beobachtungen, die während der Graupeln oder Graupeln in Verbindung mit Schnee erhalten wurden; im ganzen 21 Fälle. Dieselben wiesen im Durchschnitt eine elektrische Raumladung von + 0,0441 mit einem mittleren Maximum von + 0,066 und einem mittleren Minimum + 0,028. Unter diesen Beobachtungen wurden in 3 Fällen ausschließlich negative Ladungen, in 3 Fällen — miteinander abwechselnde — positive und negative Ladungen, aber mit einem Überschuß der negativen Ladungen und in 15 Fällen mit ausschließlich positiven Ladungen abgelesen. Folglich bei Graupeln, sowie bei Schneefall sind vorzugsweise positive Ladungen vorhanden. In einzelnen Intervallen von einer

Minute schwankten während der Graupeln die Raumladungen innerhalb der Grenzen von + 0,542 bis — 0,087 ESE um Kubikmeter.

Unter unseren Beobachtungen sind 31 Beobachtungen vorhanden, die sich zur Zeit beziehen, wenn ein nasser Schnee oder Schnee in Verbindung mit Regen gefallen war. Diese Beobachtungen weisen im Durchschnitt eine elektrische Luftraumladung von — 0,0478 mit einem mittleren Maximum von + 0,006 und einem mittleren Minimum von — 0,101 auf. Unter diesen 31 Beobachtungen in 10 Fällen waren ausschließlich positive Ladungen, in 12 Fällen ausschließlich negative Ladungen vorhanden und 9 Beobachtungen wiesen miteinander abwechselnde positive und negative Ladungen auf; unter den letzten 9 Fällen in 7 Fällen war dabei ein Überschuß der negativen Ladungen und in 2 Fällen ein Überschuß der positiven Ladungen vorhanden. Das absolute Maximum der elektrischen Raumladungen für einzelne Intervalle von je eine Minute war gleich — 0,148, das absolute Minimum — 0,710. In den untersuchten Fällen waren also sowohl die positiven als die negativen Ladungen fast in gleicher Anzahl, mit einem schwachen Überschuß der negativen Ladungen, vorhanden. So war es auch vorauszusehen, da diese Erscheinung nur einen Zwischenfall zwischen Regen und Schnee darstellt.

Es sind auch noch 4 Beobachtungen, die während des Regens in Verbindung mit Hagel und eine Beobachtung, die während des Hagels allein ausgeführt waren, vorhanden. Im Durchschnitt war dabei die Raumladung gleich — 0,5894 mit einem mittleren Maximum von + 0,810 und einem mittleren Minimum von — 1,604. Die absoluten Werte für einzelne Fälle schwankten innerhalb der Grenzen von + 8,306 bis — 4,404. Im allgemeinen werden während des Hagels erhebliche Werte der elektrischen Raumladung erhalten, wobei die Werte der Ladungen sowie ihre Verteilung zwischen den positiven und negativen Werten annähernd dieselben sind, wie während starker Regenfälle.

Siebenmal wurden Beobachtungen während des Eisregens ausgeführt. Im Durchschnitt beträgt dabei die elektrische Raumladung den Wert von — 0,0357 mit einem mittleren Maximum — 0,001 und einem mittleren Minimum — 0,080. Unter 7 in 3 Fällen sind ausschließlich negative Ladungen, in 2 Fällen ausschließlich positive Ladungen und in 2 Fällen miteinander abwechselnde positive und negative Ladungen mit vorherrschenden negativen Ladungen, vorhanden. Im allgemeinen wird dabei ein gleicher Charakter der Verteilung der Ladungen, wie bei nassem Schnee, erhalten. Bei einzelnen Ablesungen erhielt das absolute Maximum den Wert von — 0,031 und das absolute Minimum den Wert — 0,204; im allgemeinen waren die Ladungen, besonders die positiven, ziemlich schwach, was eine Erklärung in der überhaupt schwachen Niederschlagsintensität bei Eisregen zu haben scheint. Zuletzt gehen wir zur Untersuchung der elektrischen Luftladungen während des Nebels über (Tab. 6); hierselbst sind nur Fälle des nassen Nebels ohne Regen in Betracht genommen. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, werden während des Nebels im allgemeinen größere Werte der elektrischen Ladungen beobachtet, als beim normalen Wetter. Was das Vorzeichen der Ladungen betrifft, so werden während des Nebels bald positive, bald negative Ladungen erhalten; sehr oft kommt es vor, daß während eines und desselben Nebels die Vorzeichen der Ladungen miteinander abwechseln.

Tabelle 6.

Beobachtungen während des Nebels.

Intensität des Nebels	Anzahl d. Beobachtungen	Mittlere Raumladungen	Mittleres Maximum der Raumladungen	Mittleres Minimum der Raumladungen	Absolutes Maximum	Absolutes Minimum
Starker Nebel	15	— 0,1109	+ 0,272	— 0,163	+ 1,453	— 1,062
Mittelmäßig. Nebel	51	— 0,2340	+ 0,025	— 0,660	+ 0,823	— 5,980
Schwacher Nebel	94	— 0,0505	+ 0,093	— 0,082	+ 0,294	— 3,287

Im allgemeinen war es nicht möglich einen Zusammenhang zwischen Ladungsmenge und Nebelintensität festzustellen. Der Versuch, die Nebelbeobachtungen in Kategorien zu verteilen, die der wärmeren und der kälteren Jahreszeit entsprechen würden, blieb ebenfalls resultatlos. Es kann nur konstatiert werden, daß bei Nebelwetter sich meistens erhebliche elektrische Ladungen mit abwechselnden Vorzeichen aufweisen; die Werte derselben schwankten innerhalb der Grenzen von — 1,4526 bis 5,9800.

Unsere Beobachtungen geben Werte der elektrischen Raumladungen, die sich zu den an der Erdoberfläche anliegenden Luftschichten beziehen. Sehr wichtig wäre es, ähnliche Beobachtungen auf einer gewissen, sei es auch nicht sehr großen Höhe, über dem Boden aufzustellen. Auch wäre es höchst interessant, derartige Beobachtungen in anderen Örtlichkeiten mit verschiedenen klimatischen Verhältnissen zu wiederholen.

Leningrad, Meteorol. Observatorium des Forstinstituts,
Januar 1925.

(Eingegangen 30. Juni 1925.)

3. *Wahrscheinlichkeitstheoretische Betrachtungen zur Verzögerungszeit bei Funkenentladungen;*

von Johann Dejmek.

Durch eine Arbeit K. Zubers[1]) in diesen Annalen wurde ein umstrittener Punkt über die Verzögerungszeit bei Funkenladungen nachgeprüft. Nach der einen der beiden einander widersprechenden Ansichten [Pedersen[2]), Regener[3])] kommt der Verzögerungszeit eine wohldefinierte konstante Größe zu, nach der andern [Campbell[4]), Zuber[1])] entspricht ihr eine *statistische* Größe. In Zubers Arbeit ist zugunsten der letzteren Auffassung entschieden worden. Da man weder über das an einem Orte im Raume der Funkenstrecke erzeugte Elektron oder Ion, noch über dessen durch Stoßionisierung hervorgerufene — zur Funkenentladung nötige — Vermehrung Anhaltspunkte hat, wurde begreiflicherweise zu wahrscheinlichkeitstheoretischen Betrachtungen gegriffen. Jedenfalls hat man in der Wahrscheinlichkeitsrechnung das einzige Auskunftsmittel, um hier — wie in anderen Gebieten der Mechanik und Physik —, wo wir, vermöge unserer Unkenntnis der den Verlauf der Erscheinung beeinflussenden Faktoren, außerstande sind, uns einen Ansatz zu einer Differentialgleichung, die den Verlauf der Funkenentladung beschreibt, vorzustellen, zu Resultaten zu gelangen, die die Erfahrung bestätigt.

M. v. Laue[5]) hat auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen eine Theorie der Verzögerungszeiten hergeleitet,

---

1) K. Zuber, Ann. d. Phys. 76. S. 231. 1925.

2) P. O. Pedersen, Ann. d. Phys. 71. S. 317. 1923. Untersucht nur Verzögerungszeiten von der Größenordnung 10^{-8} sec.

3) E. Regener u. W. Hiller, Zeitschr. f. Phys. 23. S. 129. 1924. Bei R. wurde die Verzögerungszeit in Abhängigkeit von der Überspannung untersucht.

4) N. Campbell, Phil. Mag. 38. S. 214. 1919.

5) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 76. S. 261. 1925.

die durch die wohldurchdachten Zuberschen Versuche gut wiedergegeben werden soll. Wohl überrascht die Übereinstimmung des linearen Verlaufs der $\ln n_t^\infty$ in Abhängigkeit von t bei dem Zuberschen Versuch Nr. 36 mit der von v. Laue a. a. O. abgeleiteten Gleichung

$$\ln n_t^\infty = -\beta p (t - t_0) \quad \text{für} \quad t > t_0 .$$

Dabei bedeutet t die Zeit vom Augenblicke des Überspringens des Funkens an gerechnet, t_0 den Zeitpunkt des Wiederanlegens der Spannung, β die Wahrscheinlichkeit dafür, daß durch die Einwirkung des äußeren Ionisators ein Elektron oder Ion gebildet wird, p jene dafür, daß ein auf solche Art ausgelöstes Elektron oder Ion durch Stoßionisierung eine derartige Vermehrung erfährt, daß eine Entladung möglich wird.

$$n_t^\infty = \int_t^\infty w(t)\, dt \quad \text{mit} \quad w(t) \quad \text{als Wahrscheinlichkeitsverteilung.}$$

Quantitative Übereinstimmung besteht aber keineswegs. Denn rechnet man aus der Tabelle zu Versuch Nr. 36 bei Zuber das Produkt βp (das ist der Richtungskoeffizient der Geraden), so erhält man den Wert 1,86, *also größer als 1.* Einen derartigen Wert kann aber kein Produkt zweier Wahrscheinlichkeiten annehmen. Ich glaube, der Widerspruch würde nach Maßgabe eines größeren Umfanges der Versuchsreihe verschwinden. Es scheint dies auch in gewissem Zusammenhange mit einigen neueren Untersuchungen von v. Mises über den Wahrscheinlichkeitsbegriff zu stehen, über die man nicht mehr hinwegschreiten dürfte.

1. Die Funkenentladung als Misessches Kollektiv.

In seiner sehr bemerkenswerten Arbeit in der Mathem. Zeitschr. hat R. v. Mises[1] für die Wahrscheinlichkeitsrechnung jene Grundlagen geschaffen, die ihre Erhebung zur mathematischen Disziplin forderte. Bei Mises tritt der von ihm neu geschaffene Begriff des *Kollektivs* noch vor den der Wahrscheinlichkeit und bildet den Ausgangspunkt seiner Axiomatik. Gegenstand seiner Betrachtungen sind unendliche Folgen von

---

[1] R. v. Mises, Mathem. Zeitschr. 5. S. 52. 1919.

Dingen, deren einzelne Glieder „Elemente“ heißen und die voneinander dadurch unterschieden werden, daß jedem Element ein Wertesystem von k reellen Veränderlichen $x_1, \ldots, x_k$ zugewiesen wird; mit andern Worten, die einzelnen Elemente werden auf die Punkte des k-dimensionalen „Merkmalraumes“ abgebildet. Dann heißt eine derartige Folge von Elementen nach v. Mises ein *Kollektiv*, falls jene Zuordnung der Merkmale an die Elemente zwei weitere Bedingungen erfüllt, die in den beiden Forderungen: *Existenz eines Grenzwertes* (*Wahrscheinlichkeit*) *und Regellosigkeit der Zuordnung*, ausgedrückt sind. Beide Forderungen drücken in mathematischer Form zwei beobachtbare Erscheinungen aus. Die erste formuliert die Ergebnisse umfangreicher Versuchsreihen an einem empirischen Kollektiv, wobei das Verhalten der relativen Häufigkeit für das Auftreten der einzelnen veränderlichen Merkmale beobachtet wurde. Dabei zeigte sich, daß die relative Häufigkeit für das Auftreten eines Merkmals einem Grenzwert zustrebte, wenn man nur den Umfang der Versuchsreihe hinreichend groß wählte.¹) Er wird erreicht, wenn man die Reihe ins Unendliche fortsetzt. Die zweite Forderung drückt allgemein aus, daß das Häufigkeits*verhältnis* zweier Merkmale eines Kollektivs — bei Unterdrückung der anderen Merkmale — sich nicht ändert, wenn man durch irgendeine „zulässige“ Vorschrift eine — hinreichend große — Gruppe von Beobachtungen herausgreift.²)

Wir fragen nun, ob in unserem Falle der Funkenentladungen ein Kollektiv vorliegt. „Elemente“ seien die Entladungen und das veränderliche Merkmal die Verzögerungszeit. Der Merkmalraum ist hier eindimensional. Wir bemerken, daß hier — wie überall, wo die Mathematik auf Gegenstände der Physik angewendet wird — dem inhaltslosen Schema der mathematischen Begriffe ein erlebbarer physikalischer Inhalt zugeordnet wird. Es ist also zu prüfen, ob jene beiden genannten Forderungen für unser Kollektiv zutreffen. Man hätte also, um das Zutreffen der ersten Forderung nachzuweisen,

---

1) Vgl. etwa die Würfelversuche von R. Wolf in E. Czuber, Wahrscheinl.-Rechn. 1. S. 167. 1914.

2) Diese Forderung drückt in mathematischer Form auch die *Unmöglichkeit eines Spielsystems* aus.

zu zeigen, daß die relative Häufigkeit für das Auftreten einer bestimmten Verzögerungszeit in Abhängigkeit von der Zahl der Entladungen einen asymptotischen Verlauf aufweist. Für die zweite Forderung wäre die Konstanz des Verhältnisses der relativen Häufigkeiten für das Auftreten zweier Verzögerungszeiten nachzuprüfen, gleichgültig, welche Versuchsserien größeren Umfanges dazu aus der unendlich gedachten Versuchsreihe ausgewählt werden. In gewissem Sinne ist diese Forderung auch bei Zuber stillschweigend vorausgesetzt worden, als für eine Versuchsreihe die vorausgegangenen Versuchsreihen an diesem Kollektiv nicht beachtet worden sind.

Leider ist es nicht möglich, aus den Meßresultaten in der Art, wie sie von Zuber veröffentlicht wurden, das Zutreffen der Forderungen nachzuprüfen. Es würde übrigens eine weitaus größere Zahl von Entladungen in einer Versuchsserie notwendig werden, als bei den Zuberschen Versuchen. Ein Nachweis des Zutreffens dieser Forderungen würde erst die Theorie auf eine exakte Basis stellen.[1]

---

[1] Es hat also nur dann einen Sinn von einer Wahrscheinlichkeit zu sprechen, wenn diese innerhalb eines Kollektivs definiert ist. Dies muß auch für die Ausgangswahrscheinlichkeiten β und p gelten. Die beiden Kollektivs, innerhalb denen β und p definiert sind, treten als *einfache Alternativen* auf, indem die Punktmengen der Merkmalräume nur aus zwei Punkten a und b bestehen. Demgemäß ist β_a die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das in Frage stehende Ereignis — Bildung eines Elektrons oder Ions durch den äußeren Ionisator — eintrifft, β_b die Wahrscheinlichkeit für das Nichteintreffen ($\beta_a + \beta_b = 1$). Analog hat man die Wahrscheinlichkeiten p_a und p_b mit $p_a + p_b = 1$.

Durch die Operation der „Verbindung" kann man aus den beiden gegebenen Kollektivs ein neues ableiten mit der neuen Verteilung βp. Dies ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die physikalischen Bedingungen für das Zustandekommen des Funkens zutreffen. Soll außerdem die Verzögerungszeit t eintreten — die Wahrscheinlichkeit dafür sei $w(t)$ —, so erhält man durch abermalige Anwendung der Operation der Verbindung nunmehr als Wahrscheinlichkeit für das Eintreten einer bestimmten Verzögerungszeit bei Zutreffen der physikalischen Bedingungen den Wert $\beta p w(t)$. $w(t)$ ist von „geometrischer Verteilung" mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $w'(t)$. Macht man den Ansatz

$$w'(t) + \beta p\, w(t) = 0 \quad \text{mit} \quad w(0) = \beta p,$$

so erhält man durch Integration dieser Differentialgleichung das von v. Laue abgeleitete Verteilungsgesetz.

2. Betrachtung vom Standpunkte der Kollektivmaßlehre.

Das Misessche Kollektiv ist eine Abstraktion und wird als mathematische Präzisierung des Begriffes des *Kollektivgegenstandes*, den H. Bruns in Erweiterung der Th. Fechnerschen Idee bildete, angesehen.. Bei H. Bruns[1]) wird als Kollektivgegenstand „eine Vielheit von gleichartigen Dingen" angesehen, „die nach einem veränderlichen Merkmal statistisch geordnet werden kann". Einen solchen Kollektivgegenstand bilden auch die Funkenentladungen mit der Verzögerungszeit als veränderliches Merkmal. Es kann dann in bekannter Weise für die empirisch gegebene Kollektivreihe die Brunssche Reihenentwicklung angeschrieben werden. Man hat für die *Verteilung* $\mathfrak{V}(x)$ mit dem veränderlichen Merkmal x die Entwicklung

$$\mathfrak{V}(x) = h\,\varphi_1(u) + \frac{D_3}{2^3}\,h\,\varphi_3(u) + \frac{D_4}{2^3}\,h\,\varphi_4(u) + \ldots,$$

wo

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\,e^{-x^2}, \qquad \varphi_{\nu+1} = \frac{d\,\varphi_\nu}{d\,x} \qquad \text{und} \qquad u = h(x-c)$$

ist, und für die *Summenfunktion* als Brunssche Normalform der Φ-Reihe den Ausdruck

$$2\mathfrak{S}(x) - 1 = \Phi(u) + \frac{D_3}{2^3}\,\Phi_3(u) + \frac{D_4}{2^3}\,\Phi_4(u) + \ldots$$

Darin bedeutet h das Präzisionsmaß der Fehlertheorie, c den Durchschnitt $\mathfrak{D}(x)$ (Mittelwert) und $\Phi(u) = \frac{2}{\pi}\int\limits_0^u e^{-x^2}\,d\,x$. Die angehängten Indices 3, 4, ... bedeuten die Ableitung dritter, vierter, ... Ordnung nach u.

In den Konstanten D hat man nun auch Kriterien für die Güte der Anpassung der gegebenen Verteilung an die Gausssche Kurve. Für die Gausssche Kurve sind alle $D = 0$. Die Abweichung von D_3 vom Werte Null gibt ein Kriterium für die Asymmetrie der Verteilungskurve. Übrigens hat v. Mises[2]) auch in dem Integralquadrat der Abweichung der gegebenen durch die obige Reihe dargestellten — Verteilung von d Gaussschen Verteilung ein Maß für die Güte der A passung an diese gegeben. Eine derartige Untersuchung d Funkenentladung hätte den Zweck, zu zeigen, wie weit d Verzögerungszeit von einer konstanten wahren Größe abweic

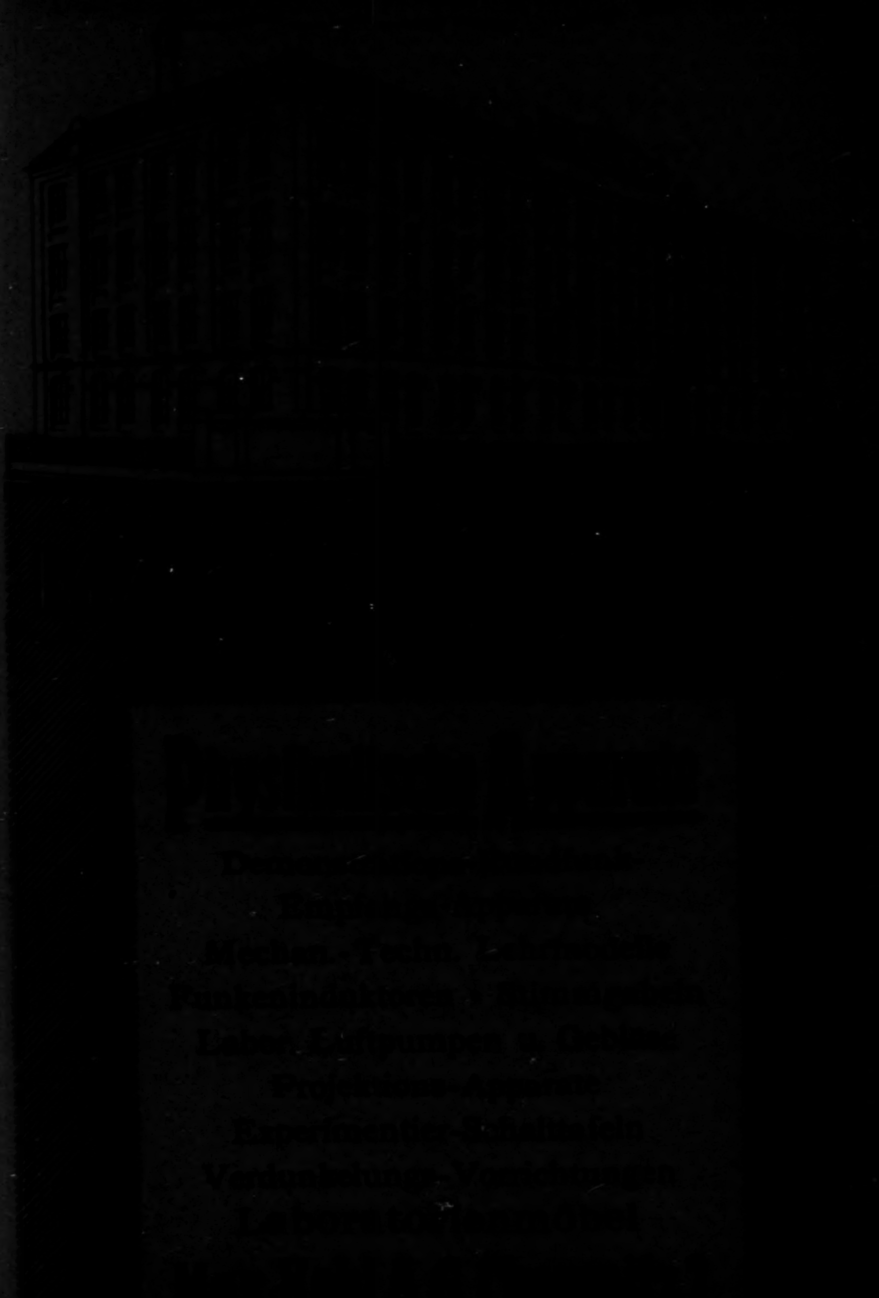
---

[1]) H. Bruns, Wahrscheinlichkeitsrechnung und Kollektivmaßlehre, Leipzig 1906, S. 96.

[2]) R. v. Mises, Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-Vereinigung 21. S. 9. 1912.

Brünn, 27. Juni 1925.

(Eingegangen 11. Juli 1925.)



1925. № 15.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 77.

---

1. *Über die Farbe von kolloidalem Silber und Quecksilber;*

von Rudolf Feick.

§ 1. Die Absorption von Silbersol.

Gustav Mie[1]) hat im Jahre 1908 eine Theorie über die Farbe kolloidaler Systeme von solchen Stoffen, die weder als vollkommene Dielektrika noch als vollkommene Leiter betrachtet werden dürfen, aufgestellt. Er hat sie selbst für das System Gold-in-Wasser durchgerechnet und durch **Steubing**[2]) umfangreiche Experimentaluntersuchungen vornehmen lassen. Die Theorie hat sich mehr als jede andere fähig gezeigt, alle wesentlichen optischen Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen zu erklären.

Angeregt durch die **Siedentopf**sche[3]) Entdeckung der farbigen Silberultramikronen hat dann **Müller**[4]) auf Grund derselben Theorie die Diffusionsfarbe kolloidaler Silberteilchen berechnet. Auch in diesem Punkte deckten sich die Folgerungen aus der Theorie mit dem experimentellen Ergebnis. — **Müller** hat sich bei seinen Berechnungen auf die Eigenfarbe, die Ausstrahlung der Teilchen beschränkt. Nicht minder interessant sind aber die Absorptionsfarben der Silbersole. Man kann bekanntlich Systeme kolloiden Silbers mit einer Mannigfaltigkeit der Durchsichtsfarben gewinnen, die keine Zwischenstufe der ganzen Farbenreihe grün-blau-rot-gelb überspringt. Es ist eine experimentelle Tatsache, daß Silbersole im reflektierten und durchgelassenen Licht etwa komplementäre Farben zeigen, und daß die Reflexionsfarbe sehr nahe übereinstimmt mit der diffusen Eigenstrahlung des einzelnen Teilchens. Bezog man sich aber auf die leichter zu beobachtenden Durchlaßfarben, so schien die Miesche Theorie beim Silber von vornherein auf Schwierigkeiten zu stoßen. Denn als Lüppo-Cramer[1]) nach dem von Zsigmondy[2]) angegebenen Keimverfahren isodisperse Silbersole verschiedenen Dispersitätsgrades herstellte, erhielt er stets grüne Sole dort, wo rote hätten entstehen sollen. Durch eine glückliche Abänderung der Zsigmondyschen Methode, die es nunmehr erlaubt, durch schrittweise Vergröberung ein und desselben Sols nach und nach die ganze Reihe der weniger dispersen Systeme zu durchlaufen, erkannten erst Schaum, Lang[3]) und Marx[4]) das Wesen dieser Anomalie als in einer Abweichung von den Mieschen Voraussetzungen bestehend: die grünen Teilchen sind nicht massiv. Würde die Miesche Theorie der Tatsache gerecht, daß beim Silber Reflexions- und Absorptionsfarbe etwa komplementär sind, so wäre durch die Schaumschen Beobachtungen völlige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment hergestellt gewesen. Eine direkte Berechnung der Absorptionsspektren für verschiedene Teilchengröße aus der Mieschen Theorie lehrt indessen, daß sich das theoretische Ergebnis durchaus nicht mit dem beobachteten Tatbestand deckt.

---

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. [4] 25. S. 377. 1908.

[2]) W. Steubing, Ann. d. Phys. [4] 26. S. 329. 1908.

[3]) H. Siedentopf, Verh. d. d. phys. Ges. 12. S. 38. 1910.

[4]) E. Müller, Ann. d. Phys. [4] 35. S. 500. 1911.

Ich habe im folgenden die bisher fehlende Berechnung der aus der Mieschen Theorie folgenden Absorptionskurven für Silberhydrosole nachgeholt. Die Müllerschen Zahlen sind, wo angegeben, weitgehend benutzt, doch mußten sie häufig für größere Teilchendurchmesser ergänzt und z. B. der Koeffizient v_1 für $\lambda = 525\ m\mu$ neu berechnet werden, da er bei Müller mit Fehlern behaftet ist. Davon kann man sich schnell überzeugen, wenn man die betreffenden komplexen Zahlen in Polarkoordinaten schreibt; man wird dann große Unregelmäßigkeiten im Gang finden. Was die Nomenklatur und alle

---

1) Lüppo-Cramer, Kolloidztschr. 18. S. 240. 1916.

2) R. Zsigmondy, Ztschr. f. phys. Chem. 56. S. 65. 1906.

3) K. Schaum u. H. Lang, Kolloidztschr. 28. S. 243. 1921; Diss. Gießen 1920.

4) K. Schaum u. Th. Marx, Kolloidztschr. 31. S. 64. 1922; Diss. Gießen 1922.

Einzelheiten betrifft, muß ich auf die Miesche Originalarbeit verweisen.

Zwecks Erleichterung einer Nachprüfung der Rechnung habe ich in meiner Dissertation[1]) auch die Koeffizienten g_1, g_2, g_1', g_2' zusammengestellt. Ich beginne hier mit den korrigierten und ergänzten Werten der Koeffizienten u_1, v_1, w_1, sowie den bei der Absorptionsberechnung notwendigen Größen u_2, v_2, w_2. Die Zahlen u_1 und u_2 belasse ich in der Polarform, wie sie die Rechnung liefert, und in der sie auch weiterhin gebraucht werden. Bei den Umrechnungen von v und w, sowie später $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{p}_1$ wurde ausgiebig das Rechenverfahren mittels Gaussscher Logarithmen herangezogen.

Koeffizient u_1. Koeffizient u_2.

log r	Anomalie	α^2	log r	Anomalie
0,01955	− 8° 34′ 25″	0,2	9,99009	− 0° 2′ 28″
0,02401	−10° 14′ 29″	0,4	9,98169	− 0° 10′ 31″
0,00563	−18° 15′ 58″	0,6	9,97422	− 0° 30′ 5″
9,96567	−26° 3′ 58″	0,8	9,96664	− 1° 1′ 26″
9,90877	−32° 42′ 34″	1,0	9,95996	− 1° 43′ 46″
9,78769	−42° 2′ —″	1,5	9,94097	− 4° 36′ 4″
9,56805	−44° —′ 50″	2,0	9,91744	− 8° 58′ 14″
9,41329	−42° 32′ 33″	2,5	9,88327	−14° 34′ 55″
9,01064	−36° 11′ 49″	4,0	9,75247	−33° 30′ 25″

Koeffizient v_1.[2])

α^2	$\lambda = 420\ m\mu$	$\lambda = 525\ m\mu$	$\lambda = 650\ m\mu$	$\lambda = 750\ m\mu$
0,2	$1{,}080 + i \cdot 0{,}011$	$1{,}153 + i \cdot 0{,}020$	$1{,}284 + i \cdot 0{,}039$	$1{,}375 + i \cdot 0{,}049$
0,4	$1{,}156 + i \cdot 0{,}021$	$1{,}308 + i \cdot 0{,}039$	$1{,}530 + i \cdot 0{,}070$	$1{,}660 + i \cdot 0{,}080$
0,6	$1{,}250 + i \cdot 0{,}032$	$1{,}459 + i \cdot 0{,}057$	$1{,}772 + i \cdot 0{,}096$	$2{,}04 + i \cdot 0{,}117$
0,8	$1{,}327 + i \cdot 0{,}041$	$1{,}609 + i \cdot 0{,}073$	$2{,}01 + i \cdot 0{,}122$	$2{,}33 + i \cdot 0{,}144$
1,0	$1{,}40 + i \cdot 0{,}050$	$1{,}763 + i \cdot 0{,}088$	$2{,}24 + i \cdot 0{,}145$	$2{,}63 + i \cdot 0{,}171$
1,5	$1{,}65 + i \cdot 0{,}077$	$2\ 16 + i \cdot 0{,}128$	$2{,}82 + i \cdot 0{,}192$	$3{,}35 + i \cdot 0{,}230$
2,0	$1{,}91 + i \cdot 0{,}102$	$2{,}58 + i \cdot 0{,}164$	$3{,}44 + i \cdot 0{,}254$	$4{,}09 + i \cdot 0{,}289$
2,5	$2{,}20 + i \cdot 0{,}130$	$3{,}05 + i \cdot 0{,}205$	$4{,}18 + i \cdot 0{,}306$	$4{,}92 + i \cdot 0{,}356$
4,0	$1{,}104 + i \cdot 0{,}078$	—	—	—

---

1) R. Feick, Diss. Gießen 1925.

2) Diese und die folgenden Zahlen sind in der Dissertation meist auf eine Dezimale mehr berechnet.

Koeffizient w_1.

α^2	$\lambda = 420\ m\mu$	$\lambda = 525\ m\mu$	$\lambda = 650\ m\mu$	$\lambda = 750\ m\mu$
0,2	1,260 − *i*·0,099	1,342 − *i*·0,094	1,504 − *i*·0,088	1,609 − *i*·0,085
0,4	1,470 − *i*·0,344	1,663 − *i*·0,368	1,990 − *i*·0,403	2,04 − *i*·0,408
0,6	1,560 − *i*·0,680	1,834 − *i*·0,770	2,25 − *i*·0,900	2,59 − *i*·1,025
0,8	1,490 − *i*·0,996	1,730 − *i*·1.12	2,30 − *i*·1,45	2,67 − *i*·1,67
1,0	1,310 − *i*·1,21	1,551 − *i*·1,40	2,14 − *i*·1,88	2,51 − *i*·2,21
1,5	0,863 − *i*·1,42	1,150 − *i*·1,85	1,580 − *i*·2,41	1,816 − *i*·2,85
2,0	0,578 − *i*·1,39	0,801 − *i*·1,88	1,092 − *i*·2,49	1,290 − *i*·2,97
2,5	0,419 − *i*·1,32	0,594 − *i*·1,82	0,822 − *i*·2,46	0,972 − *i*·2,93
4,0	0,072 − *i*·0,367	—	—	—

Koeffizient v_2.

α^2	$\lambda = 420\ m\mu$	$\lambda = 525\ m\mu$	$\lambda = 650\ m\mu$	$\lambda = 750\ m\mu$
0,2	1,037 + *i*·0,006	1.074 + *i*·0,010	1,133 + *i*·0,020	1,186 + *i*·0,025
0,4	1,075 + *i*·0,010	1,147 + *i*·0,020	1,259 + *i*·0,037	1,358 + *i*·0,045
0,6	1,111 + *i*·0,015	1,219 + *i*·0,028	1,381 + *i*·0,052	1,519 + *i*·0,065
0,8	1,150 + *i*·0,021	1,288 + *i*·0,038	1,499 + *i*·0,065	1,676 + *i*·0,080
1,0	1,188 + *i*·0,024	1,361 + *i*·0,046	1,613 + *i*·0,078	1,821 + *i*·0,096
1,5	1,287 + *i*·0,036	1,536 + *i*·0,066	1,878 + *i*·0,114	2,18 + *i*·0,127
2,0	1,389 + *i*·0,049	1,714 + *i*·0,082	2,16 + *i*·0,134	2,51 + *i*·0,157
2,5	1,494 + *i*·0,059	1,916 + *i*·0,101	2,43 + *i*·0,158	2,85 + *i*·0,184
4,0	1,847 + *i*·0,095	—	—	—

Koeffizient w_2.

α^2	$\lambda = 420\ m\mu$	$\lambda = 525\ m\mu$	$\lambda = 650\ m\mu$	$\lambda = 750\ m\mu$
0,2	1,063 + *i*·0,005	1,101 + *i*·0,009	1,163 + *i*·0,019	1,217 + *i*·0,024
0,4	1,139 + *i*·0,004	1,215 + *i*·0,015	1,335 + *i*·0,032	1,439 + *i*·0,040
0,6	1,217 − *i*·0,001	1,336 + *i*·0,012	1,513 + *i*·0,029	1,665 + *i*·0,047
0,8	1,305 − *i*·0,013	1,461 + *i*·0,002	1,702 + *i*·0,026	1,905 + *i*·0,037
1,0	1,398 − *i*·0,038	1,603 − *i*·0,023	1,902 + *i*·0,002	2,15 + *i*·0,010
1,5	1,650 − *i*·0,155	1,973 − *i*·0,156	2,42 − *i*·0,151	2,78 − *i*·0,168
2,0	1,893 − *i*·0,376	2,34 − *i*·0,435	2,97 − *i*·0,507	3,45 − *i*·0,588
2,5	2,06 − *i*·0,708	2,66 − *i*·0,873	3,39 − *i*·1,07	3,97 − *i*·1,25
4,0	1,789 − *i*·1,72	—	—	—

Zur Ermittelung der Absorptionskurven sind bei den angesetzten Teilchengrößen außer der ersten elektrischen Welle, welche die sogenannte Rayleighsche Strahlung liefert, und die Müller bereits berechnet hat, die zweite elektrische und die erste magnetische Partialwelle erforderlich. Nachfolgend die nach Mie, a. a. O. S. 424, berechneten Größen $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{p}_1$, zusammengestellt mit den ergänzten Größen $\mathfrak{a}_1$:

Erste elektrische Partialwelle $\mathfrak{a}_1$.

α^2	$\lambda = 420$ mμ	$\lambda = 525$ mμ	$\lambda = 650$ mμ	$\lambda = 750$ mμ
0,0	+3,52 − i·1,55	1,590 − i·0,134	1,260 − i·0,051	1,170 − i·0,028
0,2	+2,54 − i·4,57	1,894 − i·0,481	1,446 − i·0,198	1,321 − i·0,145
0,4	−0,364 − i·3,47	1,908 − i·1,097	1,520 − i·0,534	1,371 − i·0,387
0,6	−0,693 − i·2,09	1,319 − i·1,584	1,320 − i·0,894	1,266 − i·0,716
0,8	−0,549 − i·1,44	0,747 − i·1,468	0,956 − i·1,051	0,981 − i·0,882
1,0	−0,408 − i·1,11	0,336 − i·1,240	0,633 − i·0,993	0,692 − i·0,877
1,5	−0,188 − i·0,673	0,119 − i·0,744	0,271 − i·0,666	0,320 − i·0,621
2,0	−0,076 − i·0,471	0,118 − i·0,519	0,174 − i·0,441	0,203 − i·0,414
2,5	−0,017 − i·0,351	0,089 − i·0,285	0,137 − i·0,307	0,173 − i·0,321
4,0	+0,113 − i·0,095	—	—	—

Zweite elektrische Partialwelle $\mathfrak{a}_2$.

α^2	$\lambda = 420$ mμ	$\lambda = 525$ mμ	$\lambda = 650$ mμ	$\lambda = 750$ mμ
0,2	0,045 − i·0,012	0,025 − i·0,002	0,020 − i·0,001	0,019 − i·0,0004
0,4	0,096 − i·0,029	0,050 − i·0,004	0,041 − i·0,002	0,038 − i·0,001
0,6	0,152 − i·0,055	0,077 − i·0,007	0,062 − i·0,003	0,058 − i·0,002
0,8	0,215 − i·0,098	0,106 − i·0,012	0,084 − i·0,005	0,078 − i·0,004
1,0	0,274 − i·0,168	0,136 − i·0,019	0,107 − i·0,009	0,099 − i·0,007
1,5	0,267 − i·0,461	0,217 − i·0,061	0,165 − i·0,029	0,149 − i·0,022
2,0	0,000 − i·0,540	0,278 − i·0,154	0,217 − i·0,078	0,199 − i·0,057
2,5	−0,113 − i·0,420	0,258 − i·0,277	0,241 − i·0,143	0,224 − i·0,111
4,0	−0,111 − i·0,265	—	—	—

Erste magnetische Partialwelle $\mathfrak{p}_1$.

α^2	$\lambda = 420$ mμ	$\lambda = 525$ mμ	$\lambda = 650$ mμ	$\lambda = 750$ mμ
0,2	0,024 + i·0,003	0,044 + i·0,005	0,074 + i·0,009	0,093 + i·0,010
0,4	0,041 + i·0,005	0,076 + i·0,009	0,111 + i·0,013	0,136 + i·0,014
0,6	0,058 + i·0,007	0,095 + i·0,012	0,135 + i·0,016	0,162 + i·0,018
0,8	0,068 + i·0,009	0,112 + i·0,015	0,148 + i·0,021	0,171 + i·0,024
1,0	0,074 + i·0,011	0,124 + i·0,018	0,154 + i·0,026	0,175 + i·0,030
1,5	0,089 + i·0,017	0,125 + i·0,028	0,154 + i·0,038	0,169 + i·0,044
2,0	0,093 + i·0,024	0,123 + i·0,038	0,145 + i·0,051	0,155 + i·0,057
2,5	0,092 + i·0,031	0,116 + i·0,049	0,133 + i·0,061	0,140 + i·0,067
4,0	0,086 + i·0,074	—	—	—

Daraus ergibt sich nun die Absorption K nach Mie (a. a. O. S. 437) zu

$$K = \frac{6\pi}{\lambda'} \cdot \mathfrak{Im}\,(-\mathfrak{a}_1 - \mathfrak{a}_2 + \mathfrak{p}_1),$$

wobei die zugehörigen Teilchendurchmesser 2ϱ nach der Formel

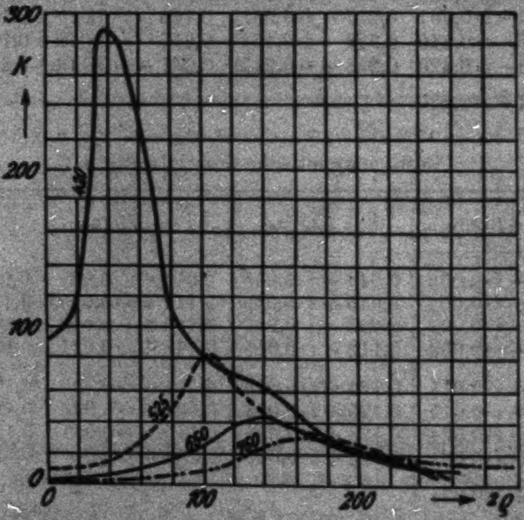
$$2\varrho = \frac{\lambda'}{\pi}\sqrt{\alpha^2}$$

zu erhalten sind.

Absorption kolloidaler Silberlösungen, $10^3 \cdot K$.

α^2	$\lambda = 420\ m\mu$		$\lambda = 525\ m\mu$		$\lambda = 650\ m\mu$		$\lambda = 750\ m\mu$	
	2ϱ	$10^3 \cdot K$	2ϱ	$10^3 \cdot K$	2ϱ	$10^3 \cdot K$	2ϱ	$10^3 \cdot K$
0	0	93,6	0	6,46	0	1,97	0	0,94
0,2	44,6	276,5	55,9	21,10	69,3	8 01	80,2	5,19
0,4	63,1	211,9	79,1	53,49	98,1	21,25	113,6	13,47
0,6	77,3	130,4	96,8	77,29	120,1	35,35	139,0	24,65
0,8	89,3	93,6	111,8	72,04	138,7	41,70	160,5	30,48
1,0	99,8	77,9	125,0	61,53	155,0	39,80	179,5	30,62
1,5	122,2	69,5	153,1	40,14	190,0	28,42	214,9	23,01
2,0	141,1	62,5	176,8	34,10	219.2	22,07	253,9	17,69
2,5	157,7	48,4	197,8	29,88	245,6	19,79	283,9	16,72
4,0	199,8	26,1	—	—	—	—	—	—

Das Zahlenmaterial ist in beistehender Fig. 1 graphisch dargestellt. Es erübrigt sich, die Absorptionsspektren für eine bestimmte Teilchengröße (entsprechend der Mieschen Fig. 25) zu konstruieren; denn der Verlauf der Kurven läßt schon er-



Absorption kolloidaler Silberlösungen $(K_\lambda = f(2\varrho))$.
Fig. 1.

kennen, daß die Theorie hier innerhalb des ganzen fraglichen Intervalls stets nur gelbrot durchsichtige Sole liefert. Jedenfalls sollte auch noch bei einem Teilchendurchmesser von 160 mμ die Blauabsorption bei weitem die Absorption der längeren Wellen überragen. Erst oberhalb 200 mμ — bei 100 mμ zieht man schon die Grenze zwischen Mikronen und Submikronen — kommen die Absorptionskurven für Gelb und Rot auf die Höhe derjenigen für Blau herauf, überschneiden sie aber nur ganz wenig. Das überwiegende Grau jener groben Suspensionen könnte demnach höchstens einen ganz matten Farbschimmer aufweisen.

Silberhydrosole sollten hiernach mit wachsender Teilchengröße schwächer in ihrem gelbroten Farbton und schließlich grauweiß werden, ohne vorher einen Farbenwechsel rot ⟶ blau ⟶ grün durchzumachen. Da es aber wohl unstreitig feststeht, daß die von **Zsigmondy** sowie **Schaum** und **Lang** durchgeführten Operationen eine Teilchenvergrößerung zur Folge haben, da außerdem offenkundig die Größe der Teilchen jener Sole in das Intervall mμ gehört, läßt sich die Folgerung nicht umgehen, daß die **Miesche** Theorie in ihrer einfachsten Form nicht ausreicht zur Deutung der beobachteten Verfärbungen. Es bleibt jedoch um so beachtenswerter, daß sie ganz mit der Erfahrung übereinstimmende Resultate liefert, soweit es sich um die diffuse *Ausstrahlung* der Silberteilchen handelt. Allerdings fehlt es noch an einer exakten Teilchenzählung zur Größenbestimmung derselben. Wenn auch dem Schluß, daß die Absorptionsfarbe komplementär zur Eigenfarbe der Teilchen sei, sicherlich eine allgemeine Bedeutung nicht zukommt, so ist er doch wenigstens beim kolloidalen Silber durch die Erfahrung durchaus gerechtfertigt.

Vermutlich dürfte der weitere Ausbau, den die **Miesche** Theorie im Sinne ihres Urhebers durch Rich. **Gans**[1]) erfahren hat und noch erfährt, in der Lage sein, die angetroffenen Schwierigkeiten nahezu völlig zu beheben. Zeigt doch **Gans**, daß bei ein und derselben Teilchengröße Formänderungen des Teilchens zu langgestreckten oder abgeplatteten Ellipsoiden

---

1) R. Gans, Ann. d. Phys. [4] **29**. S. 277. 1909; **37**. S. 881. 1912; **62**. S. 331. 1920; **76**. S. 29. 1925; Physik. Ztschr. **13**. S. 1185. 1912.

genügen, um das Absorptionsmaximum ganz beträchtlich zu verschieben und den Farbton u. U. viel lebhafter zu machen. Vermittelst seines Azimuteffektes am ultramikroskopischen sogenannten Funkelphänomen hat Szegvari[1]) mittlerweile experimentell bestätigt, daß die Silberteilchen des Silbersols in der Tat nicht kugelförmig sind. Erst exakte Messungen des Polarisationsgrades der diffusen Ausstrahlung könnten Mittel an die Hand geben, über die wahre Teilchenform (Mie nimmt Kugeln oder nach den drei Hauptrichtungen gleichmäßig ausgebildete Kristalle an), die man bei den einzelnen Silberkolloiden zugrunde zu legen hat, Aufschluß zu erhalten.

Das durchaus leichte, sogar bevorzugte Auftreten anomaler Silbersole und die komplizierten Erscheinungen bei den Färbungen der Photohaloide, die mit denen der Silbersole in einem ursächlichem Zusammenhang stehen, lassen indes befürchten, daß die Miesche Theorie niemals alle Feinheiten des ganzen Problems erschließen wird. Weigert[2]) hat sich bereits genötigt gesehen, der älteren Maxwell-Garnettschen[3]) Theorie einen gewissen Gültigkeitsbereich einzuräumen.

§ 2. Die Diffusion von Quecksilbersol.

Verschiedene Umstände lassen nun vermuten, daß beim *Quecksilber* die Voraussetzungen der Mieschen Theorie in höherem Maße erfüllt seien als sonst, in erster Linie sein flüssiger Aggregatzustand. Sein Charakter als Endglied in der Reihe der Edelmetalle sichert die Brauchbarkeit als metallisches Dispersum; seine nahe Analogie mit dem Silber in optischer Hinsicht gestattet eine eingehende Vergleichung. Läge hier dieselbe anomale Form und Mizellarstruktur der Kolloidteilchen vor, so sollte erwartet werden, daß farbige Quecksilbersole eine ähnliche Verbreitung besäßen wie farbige Silbersole. Es sind jedoch nur gelbbraun bis rotbraun durchsichtige Systeme mittleren Dispersitätsgrades bekannt, übereinstimmend mit der primitiven Mieschen Theorie, wie man schon aus den Berechnungen am Silber schließen darf.

---

[1]) A. Szegvari, Ztschr. f. phys. Chem. 112. S. 295. 1924.

[2]) F. Weigert, Ztschr. f. Phys. 5. S. 410. 1921.

[3]) J. Cl. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. 203. S. 385. 1904; 205. S. 237. 1906.

Vor kurzer Zeit ist es mir aber durch Anwendung organischer Reduktionsmittel gelungen, gelatinöse Quecksilbersole von ganz verschiedenen Aufsichts- und Durchsichtsfarben darzustellen.[1]) Und zwar stellte es sich heraus, daß Farbdifferenzierungen erst im Gebiet ganz grob disperser Systeme eintreten. Die Sole waren im allgemeinen nur während einiger Stunden stabil, günstigenfalls eine Woche lang.

Dieser Befund gab Veranlassung, die **Mie**sche Theorie für das System Quecksilber-in-Wasser durchzurechnen. Ich beschränke mich auf Eigenstrahlung und Absorption, lasse Polarisation und Dispersion außer acht. Als Unterlage für die Rechnung dienten die Werte der optischen Konstanten $k = \varkappa \cdot \nu$ = Absorptionsvermögen und R = Reflexionsvermögen, wie sie von W. **Meyer**[2]) gemessen worden sind. Mit Rücksicht auf die experimentellen Ergebnisse wurde der Ansatz gleich für Teilchendurchmesser bis 300 mμ gemacht und, um ein lückenloses Bild zu gewinnen, die Rechnung auf sieben verschiedene Wellenlängen ausgedehnt, wovon ich hier nur vier angebe.[3])

λ	W. Meyer R	W. Meyer $\varkappa \cdot \nu$	Angenommen R	Angenommen $\varkappa \cdot \nu$	m	m_0	m'^2	λ'
325,5	0,657	2,26	0,657	2,76	$0{,}647 - i \cdot 2{,}26$	1,3534	$-2{,}560 - i \cdot 1{,}597$	240,5
361,1	0,706	2,72	0,706	2,72	$0{,}854 - i \cdot 2{,}72$	1,3474	$-3{,}673 - i \cdot 2{,}559$	268
398,2	0,731	3,17	—	—	—	—	—	—
420	—	—	0,737	3,30	$0{,}970 - i \cdot 3{,}30$	1,3417	$-5{,}527 - i \cdot 3{,}555$	313
441,3	0,742	3,42	—	—	—	—	—	—
450	—	—	0,744	3,51	$1{,}059 - i \cdot 3{,}51$	1,3394	$-6{,}243 - i \cdot 4{,}142$	336
467,8	0,747	3,68	—	—	—	—	—	—
500	—	—	0,746	3,87	$1{,}283 - i \cdot 3{,}87$	1,3365	$-7{,}463 - i \cdot 5{,}562$	374
508	0,746	3,92	—	—	—	—	—	—
525	—	—	0,748	4,02	$1{,}373 - i \cdot 4{,}02$	1,3354	$-8{,}005 - i \cdot 6{,}190$	393
550	—	—	0,750	4,17	$1{,}468 - i \cdot 4{,}17$	1,3344	$-8{,}556 - i \cdot 6{,}876$	412
589,3	0,753	4,41	—	—	—	—	—	—
600	—	—	0,755	4,45	$1{,}641 - i \cdot 4{,}45$	1,3327	$-9{,}634 - i \cdot 8{,}223$	450
650	—	—	0,764	4,64	$1{,}700 - i \cdot 4{,}64$	1,3318	$-10{,}519 - i \cdot 8{,}897$	488
668	0,767	4,70	—	—	—	—	—	—

---

[1]) R. **Feick**, erscheint in Kolloidztschr. 1925.

[2]) W. **Meyer**, Diss. Göttingen 1910; Ann. d. Phys. [4] 31. S. 1017. 1910.

[3]) Betreffs λ = 450 mμ, λ = 525 mμ, λ = 600 mμ vgl. meine Diss., Gießen 1925.

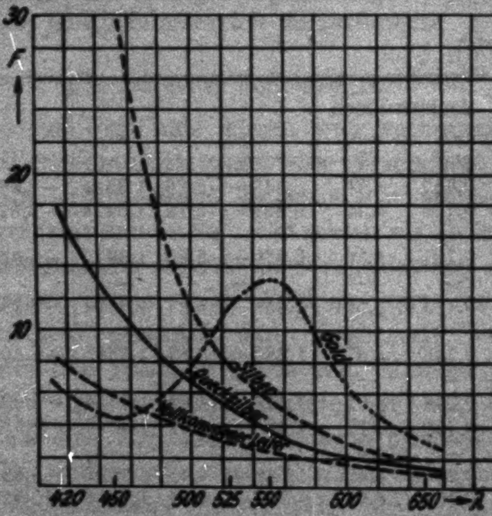
Ich beginne damit, die Ausstrahlung einer unendlich feinen, jedoch noch nicht als ionisiert zu betrachtenden Quecksilbersuspension zu berechnen. Sie ist nach Lord Rayleigh[1]) und Mie (a. a. O., Formel 92):

$$F_\infty = \frac{24\pi^3}{\lambda'^4} \cdot |(a_1)_0|^2 = \frac{24\pi^3}{\lambda'^4} \cdot \left|\frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2}\right|^2.$$

Ausstrahlung unendlich feiner Suspensionen.

λ	$(a_1)_0$	$\lvert(a_1)_0\rvert^2$	$F_\infty \cdot 10^{-16}$
325,5	$1{,}587 - i \cdot 1{,}673$	5,316	118,2
361,1	$1{,}537 - i \cdot 0{,}821$	3,037	43,81
420	$1{,}422 - i \cdot 0{,}425$	2,203	17,08
450	$1{,}362 - i \cdot 0{,}353$	1,980	11,56
500	$1{,}270 - i \cdot 0{,}275$	1,687	6,418
525	$1{,}242 - i \cdot 0{,}250$	1,605	5,009
550	$1{,}218 - i \cdot 0{,}229$	1,536	3,966
600	$1{,}182 - i \cdot 0{,}196$	1,435	2,605
650	$1{,}169 - i \cdot 0{,}176$	1,396	1,832

Ein Vergleich dieser Strahlung mit der entsprechenden von Silber und Gold (Fig. 2) ist geeignet, ein ungefähres Bild zu geben von dem, was man an Besonderheiten beim Quecksilber zu erwarten hat. Die Abweichungen der Größe $|(a_1)_0|^2$ von der Einheit charakterisieren zugleich vortrefflich das



Ausstrahlung unendlich feiner Suspensionen ($F_\infty = f(\lambda)$).
Fig. 2.

---

[1] Lord Rayleigh, Phil. Mag. [4] 41. 1871; [5] 12. 1881; 47. S. 379. 1899.

ganze optische Verhalten des Quecksilbers. Es nimmt eine Mittelstellung zwischen dem Silber und dem absoluten Leiter ein.

Will man die Strahlung größerer Teilchen finden, so empfiehlt es sich, zunächst gewisse Koeffizienten f, g, h, k zu berechnen, deren Werte man nach den Formeln (27—30), (54) und (56) bei **Mie** aus folgenden gut konvergierenden Potenzreihen findet:

$$f_\nu = 1 + \sum_{\sigma=1}^{\infty} (-1)^\sigma \cdot \frac{3 \cdot 5 \cdot\cdot (2\sigma + 1)}{(2\nu + 3)(2\nu + 5)\cdot\cdot(2\nu + 2\sigma + 1)} \cdot \frac{\alpha^{3\sigma}}{(2\sigma + 1)!};$$

$$f_\nu' = 1 + \sum_{\sigma=1}^{\infty} (-1)^\sigma \cdot \frac{\nu + 2\sigma + 1}{\nu + 1} \cdot \frac{3 \cdot 5 \cdot\cdot (2\nu + 1)}{(2\nu + 3)(2\nu + 5)\cdot\cdot(2\nu + 2\sigma + 1)} \cdot \frac{\alpha^{3\sigma}}{(2\sigma + 1)!};$$

$$h_\nu = 1 + \sum_{\sigma=1}^{\frac{\nu(-1)}{2}} \frac{(\nu - \sigma)_\sigma (-1)^\sigma}{(2\nu - 1)(2\nu - 3)\cdot\cdot(2\nu - 2\sigma + 1)} \cdot \frac{\alpha^{2\sigma}}{1 \cdot 3 \cdot\cdot (2\sigma - 1)};$$

$$h_\nu' = 1 + \sum_{\sigma=1}^{\frac{\nu(+1)}{2}} (-1)^\sigma \cdot \frac{(\nu - \sigma) + \frac{2\sigma - 1}{\nu}(\nu - \sigma)_{\sigma - 1}}{(2\nu - 1)(2\nu - 3)\cdot\cdot(2\nu - 2\sigma + 1)} \cdot \frac{\alpha^{2\sigma}}{1 \cdot 3 \cdot\cdot (2\sigma - 1)};$$

$$k_\nu = 1 + \sum_{\sigma=1}^{\frac{\nu(+1)}{2} - 1} \frac{(\nu - \sigma - 1)_\sigma (-1)^\sigma}{(2\nu - 1)(2\nu - 3)\cdot\cdot(2r - 2\sigma + 1)} \cdot \frac{\alpha^{2\sigma}}{1 \cdot 3 \cdots (2\sigma + 1)};$$

$$k_\nu' = 1 + \sum_{\sigma=1}^{\frac{\nu(-1)}{2}} (-1)^\sigma \cdot \frac{(\nu - \sigma - 1)_\sigma + \frac{2\sigma + 1}{\nu}(\nu - \sigma - 1)_{\sigma - 1}}{(2\nu - 1)(2\nu - 3)\cdot\cdot(2\nu - 2\sigma + 1)} \cdot \frac{\alpha^{2\sigma}}{1 \cdot 3 \cdots (2\sigma + 1)}.$$

Für g und g' hat man dieselben Reihen wie für f und f', wenn man statt α^2 einsetzt $\beta^2 = m'^2 \cdot \alpha^2$. Die Koeffizienten f, h, k sind daher für alle Materialien brauchbar, während g und g' von den optischen Eigenschaften der beiden Komponenten des kolloiden Systems abhängen. α^2 ist ein willkürliches, möglichst einfach zu wählendes Argument, mit welchem man in die Rechnung eingeht, und das nach **Mie**, Formel (53) in folgender direkten Beziehung zum Teilchendurchmesser 2ϱ steht:

$$2\varrho = \frac{\lambda'}{\pi} \sqrt{\alpha^2}.$$

Die zu jedem Wert von α^2 gehörenden Teilchendurchmesser kann man aus folgender Tabelle entnehmen.

Teilchendurchmesser.

α^2	$\lambda = 420$	$\lambda = 450$	$\lambda = 500$	$\lambda = 525$	$\lambda = 550$	$\lambda = 600$	$\lambda = 650$	$\lambda = 750$
0,2	44,6	47,8	53,2	55,9	58,6	64,0	69,3	80,2
0,4	63,1	67,6	75,2	79,1	82,9	90,5	98,1	113,6
0,6	77,3	82,9	92,2	96,8	101,5	110,8	120,1	139,0
0,8	89,3	95,8	106,5	111 8	117,2	128,0	138,7	160,5
1,0	99,8	107,0	119,0	125,0	131,0	143,0	153,0	179,5
1,5	122,2	131,1	145,8	153,1	160,5	175,2	190,0	214,9
2,0	141,1	151,3	168,3	176,8	185,3	202,2	219,2	253,9
2,5	157,7	169,1	188,2	197,8	207,4	229,1	245,6	283,9
3,0	172,6	185,2	206,2	216,7	227,1	248,1	269,1	311,0
4,0	199,3	213,9	238,1	250,2	262,3	286,5	310,7	359,1
5,0	222,8	239,2	266,2	280,4	293,3	320,3	347,3	401,4
8,0	281,9	—	—	—	—	—	—	—

Ich habe mich hier und im folgenden auf die beiden ersten Koeffizienten jeder Gruppe, die zur Berechnung der beiden ersten elektrischen und magnetischen Partialschwingungen benötigt werden, beschränkt. Die Zahlenwerte für f, g, h, k können in meiner Dissertation nachgelesen werden.

Die nächste Etappe wird durch die Berechnung der Quotienten u, v und w aus der Gleichung (57) bei Mie dargestellt. Ich belasse wieder das von Wellenlänge und Materialkonstanten unabhängige μ in der brauchbareren trigonometrischen Form; die spezifischen Größen v und w werden indessen auch weiterhin in der Cartesischen Form benötigt.

Koeffizient $u_1 = e^{i\alpha} \cdot \frac{f_1'}{h_1' + i\alpha k_1'}$. Koeffizient $u_2 = e^{i\alpha} \cdot \frac{f_2'}{h_2' + i\alpha k_2'}$.

log r	Anomalie	α^2	log r	Anomalie
0,01955	— 3° 34′ 25″	0,2	9,99009	— 0° 2′ 28″
0,02401	— 10° 14′ 29″	0,4	9,98169	— 0° 10′ 31″
0,00563	— 18° 15′ 53″	0,6	9,97421	— 0° 30′ 5″
9,96567	— 26° 3′ 58″	0,8	9,96664	— 1° 1′ 26″
9,90877	— 32° 42′ 34″	1,0	9,95996	— 1° 43′ 46″
9,73769	— 42° 2′ —″	1,5	9,94097	— 4° 36′ 4″
9,56805	— 44° —′ 50″	2,0	9,91744	— 8° 58′ 14″
9,41329	— 42° 48′ 32″	2,5	9,88327	— 14° 34′ 55″
9,26676	— 40° 32′ 33″	3,0	9,83442	— 21° 26′ 8″
9,01064	— 36° 11′ 49″	4,0	9,75247	— 33° 30′ 25″
8,73537	— 29° 21′ 2″	5,0	9,51932	— 38° 48′ 39″
7,66613	— 4° 33′ 7″	8,0	8,98244	— 24° 31′ 23″

Koeffizient $v_1 = \frac{f_1}{f_1'} \cdot \frac{g_1'}{g_1}$.

α^2	λ = 420 mμ	λ = 500 mμ	λ = 550 mμ	λ = 650 mμ
0,2	1,134 + i·0,069	1,170 + i·0,106	1,191 + i·0,127	1,231 + i·0,162
0,4	1,264 + i·0,132	1,339 + i·0,198	1,388 + i·0,240	1,459 + i·0,298
0,6	1,397 + i·0,191	1,524 + i·0,287	1,560 + i·0,337	1,681 + i·0,419
0,8	1,533 + i·0,249	1,680 + i·0,362	1,764 + i·0,432	1,904 + i·0,526
1,0	1,673 + i·0,302	1,854 + i·0,436	1,955 + i·0,518	2,125 + i·0,639
1,5	2,034 + i·0,422	2,299 + i·0,611	2,445 + i·0,721	2,698 + i·0,834
2,0	2,428 + i·0,566	2,756 + i·0,781	2,954 + i·0,917	3,255 + i·1,083
2,5	2,918 + i·0,717	3,266 + i·0,954	3,524 + i·1,126	3,894 + i·1,347
3,0	3,387 + i·0,862	3,866 + i·1,166	4,202 + i·1,368	4,637 + i·1,612
4,0	4,730 + i·1,258	5,371 + i·1,714	5,921 + i·1,963	—
5,0	6,982 + i·1,899	—	—	—
8,0	−40,37 − i·11,44	—	—	—

Koeffizient $w_1 = \frac{h_1 + i\,\alpha\,k_1}{h_1' + i\,\alpha\,k_1'} \cdot \frac{g_1'}{g_1}$.

α^2	λ = 420 mμ	λ = 500 mμ	λ = 550 mμ	λ = 650 mμ
0,2	1,329 − i·0,036	1,376 + i·0,0004	1,403 + i·0,022	1,452 + i·0,059
0,4	1,638 − i·0,237	1,754 − i·0,177	1,823 − i·0,138	1,937 − i·0,089
0,6	1,836 − i·0,567	2,049 − i·0,521	2,122 − i·0,480	2,319 − i·0,448
0,8	1,871 − i·0,928	2,120 − i·0,919	2,267 − i·0 909	2,494 − i·0,915
1,0	1,772 − i·1,230	2,055 − i·1,275	2,219 − i·1,289	2,466 − i·1,347
1,5	1,353 − i·1,596	1,648 − i·1,789	1,815 − i·1,816	2,054 − i·1,967
2,0	1,059 − i·1,656	1,275 − i·1,866	1,458 − i·1,955	1,667 − i·2,130
2,5	0,884 − i·1,663	1,057 − i·1,838	1,226 − i·1,968	1,417 − i·2,160
3,0	0,752 − i·1,599	0,948 − i·1,808	1,081 − i·1,956	1,238 − i·2,140
4,0	0,619 − i·1,531	0,799 − i·1,727	0,905 − i·1,901	—
5,0	0,548 + i·1,479	—	—	—
8,0	0,462 + i·1,391	—	—	—

Koeffizient $v_2 = \frac{f_2}{f_2'} \cdot \frac{g_2'}{g_2}$.

α^2	λ = 420 mμ	λ = 500 mμ	λ = 550 mμ	λ = 650 mμ
0,2	1,061 + i·0,033	1,082 + i·0,051	1,093 + i·0,064	1,110 + i·0,081
0,4	1,123 + i·0,064	1,160 + i·0,099	1,180 + i·0,120	1,219 + i·0,152
0,6	1,186 + i·0,094	1,239 + i·0,135	1,270 + i·0,174	1,325 + i·0,218
0,8	1,248 + i·0,125	1,321 + i·0,185	1,362 + i·0,223	1,433 + i·0,277
1,0	1,303 + i·0,137	1,402 + i·0,226	1,444 + i·0,278	1,538 + i·0,334
1,5	1,471 + i·0,209	1,615 + i·0,327	1,677 + i·0,380	1,799 + i·0,459
2,0	1,637 + i·0,280	1,798 + i·0,403	1,891 + i·0,479	2 046 + i·0,570
2,5	1,803 + i·0,339	1,998 + i·0,486	2,119 + i·0,572	2,304 + i·0,685
3,0	1,974 + i·0,392	2,193 + i·0,591	2,346 + i·0,675	2,544 + i·0,777
4,0	2,356 + i·0,512	2,616 + i·0,717	2,826 + i·0,844	—
5,0	2,740 + i·0,656	—	—	—
8,0	4,530 + i·1,164	—	—	—

Koefizient $w_2 = \frac{h_2 + i\,a\,k_2}{h_2' + i\,a\,k_2'} \cdot \frac{g_2}{g_2'}$.

α^2	$\lambda = 420\ m\mu$	$\lambda = 500\ m\mu$	$\lambda = 550\ m\mu$	$\lambda = 650\ m\mu$
0,2	$1,088 + i \cdot 0,033$	$1,110 + i \cdot 0,051$	$1,121 + i \cdot 0,065$	$1,139 + i \cdot 0,081$
0,4	$1,193 + i \cdot 0,062$	$1,230 + i \cdot 0,098$	$1,251 + i \cdot 0,121$	$1,292 + i \cdot 0,154$
0,6	$1,300 + i \cdot 0,085$	$1,359 + i \cdot 0,128$	$1,394 + i \cdot 0,171$	$1,455 + i \cdot 0,219$
0,8	$1,420 + i \cdot 0,102$	$1,505 + i \cdot 0,168$	$1,552 + i \cdot 0,210$	$1,634 + i \cdot 0,268$
1,0	$1,540 + i \cdot 0,088$	$1,658 + i \cdot 0,216$	$1,718 + i \cdot 0,240$	$1,822 + i \cdot 0,338$
1,5	$1,913 + i \cdot 0,037$	$2,114 + i \cdot 0,165$	$2,202 + i \cdot 0,223$	$2,364 + i \cdot 0,346$
2,0	$2,302 - i \cdot 0,143$	$2,559 - i \cdot 0,028$	$2,715 + i \cdot 0,045$	$2,948 + i \cdot 0,120$
2,5	$2,619 - i \cdot 0,490$	$2,974 - i \cdot 0,393$	$3,184 - i \cdot 0,341$	$3,495 - i \cdot 0,283$
3,0	$2,807 - i \cdot 0,954$	$3,234 - i \cdot 0,860$	$3,490 - i \cdot 0,866$	$3,819 - i \cdot 0,883$
4,0	$2,665 - i \cdot 1,837$	$3,104 - i \cdot 1,903$	$3,421 - i \cdot 1,993$	—
5,0	$2,491 - i \cdot 2,054$	—	—	—
8,0	$1,669 - i \cdot 2,148$	—	—	—

Ich berechne nunmehr die für die beiden ersten elektrischen und die erste magnetische Welle charakteristischen Größen aus den Formeln (92) und (94) bei **Mie**.

Koeffizient $a_1 = u_1 \cdot \frac{m'^2 - v_1}{m'^2 + 2\,w_1}$ der ersten elektrischen Partialwelle.

α^2	$\lambda = 420\ m\mu$	$\lambda = 500\ m\mu$	$\lambda = 550\ m\mu$	$\lambda = 650\ m\mu$
0	$1,422 - i \cdot 0,425$	$1,270 - i \cdot 0,275$	$1,218 - i \cdot 0,229$	$1,169 - i \cdot 0,176$
0,2	$1,533 - i \cdot 0,770$	$1,386 - i \cdot 0,490$	$1,328 - i \cdot 0,425$	$1,290 - i \cdot 0,346$
0,4	$1,304 - i \cdot 1,197$	$1,306 - i \cdot 0,857$	$1,287 - i \cdot 0,748$	$1,270 - i \cdot 0,634$
0,6	$0,832 - i \cdot 1,345$	$0,991 - i \cdot 1,080$	$1,013 - i \cdot 0,977$	$1,030 - i \cdot 0,891$
0,8	$0,456 - i \cdot 1,218$	$0,631 - i \cdot 1,076$	$0,683 - i \cdot 1,010$	$0,741 - i \cdot 0,986$
1,0	$0,248 - i \cdot 1,016$	$0,392 - i \cdot 0,945$	$0,443 - i \cdot 0,910$	$0,500 - i \cdot 0,864$
1,5	$0,093 - i \cdot 0,632$	$0,164 - i \cdot 0,613$	$0,192 - i \cdot 0,600$	$0,223 - i \cdot 0,584$
2,0	$0,073 - i \cdot 0,426$	$0,114 - i \cdot 0,407$	$0,129 - i \cdot 0,402$	$0,147 - i \cdot 0,393$
2,5	$0,069 - i \cdot 0,305$	$0,097 - i \cdot 0,289$	$0,104 - i \cdot 0,284$	$0,116 - i \cdot 0,276$
3,0	$0,067 - i \cdot 0,224$	$0,082 - i \cdot 0,210$	$0,087 - i \cdot 0,206$	$0,095 - i \cdot 0,199$
4,0	$0,055 - i \cdot 0,138$	$0,063 - i \cdot 0,126$	$0,064 - i \cdot 0,122$	—
5,0	$0,044 - i \cdot 0,084$	—	—	—
8,0	$0,012 + i \cdot 0,014$	—	—	—

Koeffizient $\mathfrak{a}_2 = \frac{\alpha^3}{12} \cdot w_2 \cdot \frac{m'^2 - v_2}{m'^2 + 1{,}5\, w_2}$ der zweiten elektr. Partialwelle.

α^3	$\lambda = 420\ \mathrm{m}\mu$	$\lambda = 500\ \mathrm{m}\mu$	$\lambda = 550\ \mathrm{m}\mu$	$\lambda = 650\ \mathrm{m}\mu$
0,2	$0{,}023 - i\cdot 0{,}005$	$0{,}021 - i\cdot 0{,}004$	$0{,}020 - i\cdot 0{,}003$	$0{,}019 - i\cdot 0{,}002$
0,4	$0{,}046 - i\cdot 0{,}012$	$0{,}042 - i\cdot 0{,}008$	$0{,}040 - i\cdot 0{,}007$	$0{,}039 - i\cdot 0{,}005$
0,6	$0{,}070 - i\cdot 0{,}020$	$0{,}063 - i\cdot 0{,}013$	$0{,}061 - i\cdot 0{,}011$	$0{,}058 - i\cdot 0{,}010$
0,8	$0{,}094 - i\cdot 0{,}030$	$0{,}085 - i\cdot 0{,}020$	$0{,}081 - i\cdot 0{,}017$	$0{,}078 - i\cdot 0{,}014$
1,0	$0{,}118 - i\cdot 0{,}043$	$0{,}106 - i\cdot 0{,}029$	$0{,}102 - i\cdot 0{,}025$	$0{,}099 - i\cdot 0{,}020$
1,5	$0{,}172 - i\cdot 0{,}096$	$0{,}160 - i\cdot 0{,}067$	$0{,}153 - i\cdot 0{,}057$	$0{,}148 - i\cdot 0{,}047$
2,0	$0{,}193 - i\cdot 0{,}174$	$0{,}190 - i\cdot 0{,}125$	$0{,}186 - i\cdot 0{,}110$	$0{,}182 - i\cdot 0{,}093$
2,5	$0{,}161 - i\cdot 0{,}240$	$0{,}182 - i\cdot 0{,}188$	$0{,}184 - i\cdot 0{,}169$	$0{,}187 - i\cdot 0{,}148$
3,0	$0{,}101 - i\cdot 0{,}262$	$0{,}141 - i\cdot 0{,}226$	$0{,}149 - i\cdot 0{,}209$	$0{,}159 - i\cdot 0{,}188$
4,0	$0{,}033 - i\cdot 0{,}255$	$0{,}073 - i\cdot 0{,}241$	$0{,}084 - i\cdot 0{,}234$	—
5,0	$0{,}011 - i\cdot 0{,}186$	—	—	—
8,0	$0{,}040 - i\cdot 0{,}087$	—	—	—

Koeffizient $\mathfrak{p}_1 = w_1 \cdot \frac{v_1 - 1}{1 + 2\, w_1}$ der ersten magnetischen Partialwelle.

α^3	$\lambda = 420\ \mathrm{m}\mu$	$\lambda = 500\ \mathrm{m}\mu$	$\lambda = 550\ \mathrm{m}\mu$	$\lambda = 650\ \mathrm{m}\mu$
0,2	$0{,}039 + i\cdot 0{,}018$	$0{,}051 + i\cdot 0{,}027$	$0{,}055 + i\cdot 0{,}031$	$0{,}066 + i\cdot 0{,}038$
0,4	$0{,}067 + i\cdot 0{,}028$	$0{,}084 + i\cdot 0{,}038$	$0{,}093 + i\cdot 0{,}044$	$0{,}108 + i\cdot 0{,}050$
0,6	$0{,}088 + i\cdot 0{,}034$	$0{,}108 + i\cdot 0{,}044$	$0{,}114 + i\cdot 0{,}049$	$0{,}131 + i\cdot 0{,}054$
0,8	$0{,}100 + i\cdot 0{,}037$	$0{,}119 + i\cdot 0{,}047$	$0{,}129 + i\cdot 0{,}051$	$0{,}144 + i\cdot 0{,}056$
1,0	$0{,}109 + i\cdot 0{,}039$	$0{,}127 + i\cdot 0{,}049$	$0{,}137 + i\cdot 0{,}053$	$0{,}150 + i\cdot 0{,}057$
1,5	$0{,}117 + i\cdot 0{,}045$	$0{,}132 + i\cdot 0{,}054$	$0{,}139 + i\cdot 0{,}058$	$0{,}149 + i\cdot 0{,}061$
2,0	$0{,}114 + i\cdot 0{,}052$	$0{,}125 + i\cdot 0{,}058$	$0{,}130 + i\cdot 0{,}063$	$0{,}137 + i\cdot 0{,}067$
2,5	$0{,}108 + i\cdot 0{,}057$	$0{,}115 + i\cdot 0{,}066$	$0{,}119 + i\cdot 0{,}069$	$0{,}123 + i\cdot 0{,}073$
3,0	$0{,}099 + i\cdot 0{,}059$	$0{,}104 + i\cdot 0{,}067$	$0{,}107 + i\cdot 0{,}071$	$0{,}110 + i\cdot 0{,}075$
4,0	$0{,}087 + i\cdot 0{,}064$	$0{,}087 + i\cdot 0{,}069$	$0{,}089 + i\cdot 0{,}072$	—
5,0	$0{,}069 + i\cdot 0{,}064$	—	—	—
8,0	$0{,}924 - i\cdot 0{,}054$	—	—	—

Bei der Berechnung der diffusen seitlichen Ausstrahlung kommt nach der ersten elktrischen Welle erst wieder die dritte elektrische und die zweite magnetische in Betracht[1]), so daß man nach **Mies** Überlegungen bei den auch hier zugrunde gelegten Teilchengrößen mit der **Rayleigh**schen Strahlung allein auskommt. Sie ergibt sich nach Formel (87) zu

$$F_1 = \frac{4\pi}{\lambda'} \cdot \alpha^3 \cdot |\mathfrak{a}_1|^2 .$$

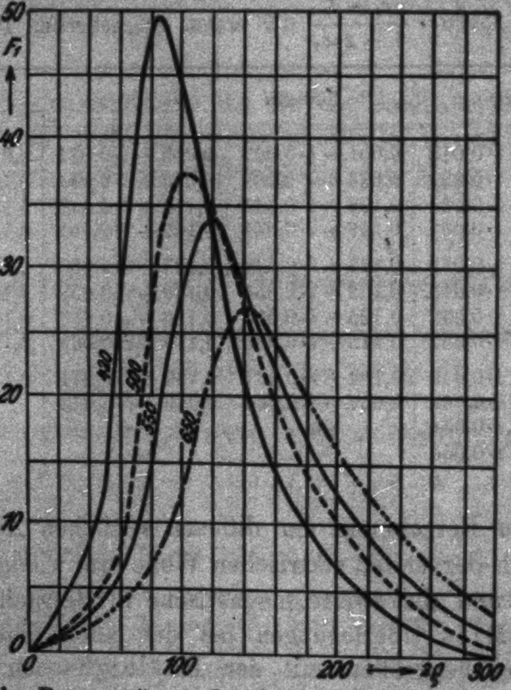
---

[1]) G. **Mie**, a. a. O., vgl. Formeln (81—83), (86).

Rayleighsche Strahlung, $F_1 \cdot 10^{-3}$.

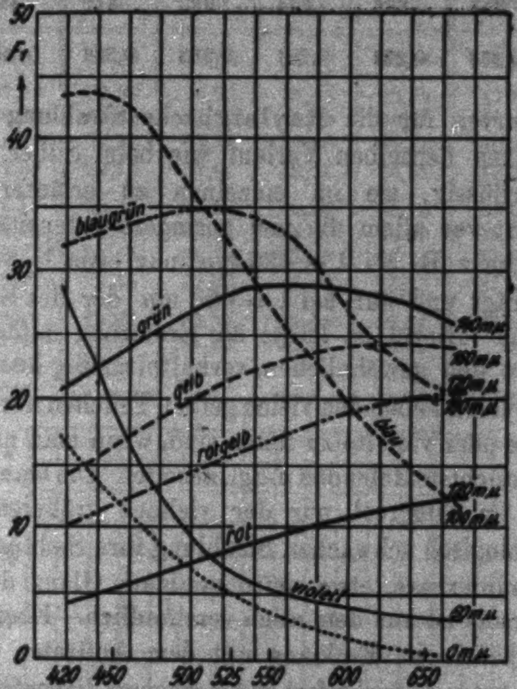
α^2	420	450	500	525	550	600	650
0,2	10,57	8,81	6,50	5,94	5,27	4,58	4,11
0,4	32,54	26,85	20,74	18,75	17,11	14,56	13,11
0,6	45,72	41,47	33,55	30,60	28,07	24,45	22,20
0,8	48,59	44,29	37,41	34,76	33,79	28,67	26,26
1,0	48,87	40,77	35,18	33,09	31,26	27,72	25,65
1,5	30,08	28,33	24,88	23,49	22,22	20,07	18,51
2,0	21,22	19,77	17,01	16,28	15,34	13,88	12,83
2,5	15,51	14,24	12,32	11,68	11,01	9,87	9,13
3,0	11,41	10,45	8,89	8,41	7,94	7,10	6,52
4,0	7,11	6,31	5,31	4,95	4,62	—	—
5,0	4,08	3,59	—	—	—	—	—
8,0	0,31	—	—	—	—	—	—

Die Maßeinheiten sind hier und bei den übrigen Zahlenangaben stets die gleichen wie bei **Mie** und **Müller**, für die



„Optische Resonanz“ von Quecksilberkügelchen, $F_1 = f(2\varrho)$.
Fig. 3.

Länge das Millimeter, für die Konzentration das Kubikmillimeter des Metalls im Kubikmillimeter Wasser. Aus den das Zahlenmaterial dieser Tabelle darstellenden Kurven der scheinbaren optischen Resonanz von Quecksilberkügelchen (Fig. 3) gewinnt man leicht die Energiespektren für jede beliebige Teilchengröße, wie sie in folgender Tabelle zusammengestellt sind (vgl. Fig. 4).



Ausstrahlung kolloidaler Quecksilberlösungen, $F_{2\varrho} = f(\lambda)$.

Fig. 4.

Ausstrahlung isodisperser Quecksilberlösungen.

2ϱ	420	450	500	525	550	600	650
40	8,6	6,5	4,0	3,4	2,8	1,8	1,4
60	27,7	18,5	9,7	7,4	6,0	4,0	3,1
80	48,0	39,0	25,0	19,4	15,2	10,2	6,9
100	44,1	48,2	37,2	32,5	27,5	19,8	13,4
120	31,8	33,8	35,0	34,2	33,4	27,5	22,0
140	20,7	23,7	27,5	28,1	28,8	28,2	26,4
160	14,5	16,1	19,9	21,5	22,3	24,1	24,4
180	10,1	11,5	14,4	15,8	17,1	19,4	20,3
200	6,7	8,1	10,3	11,3	12,6	14,5	16,2
220	4,5	5,4	7,3	8,1	9,1	11,0	13,1
240	2,5	3,4	4,8	5,6	6,7	8,1	9,8
260	1,1	1,6	3,0	3,5	4,8	5,5	7,0

Durchmesser der stärkst strahlenden Teilchen.

	420	450	500	525	550	600	650
$2\,\varrho_{\max}$	84	92	105	111	117	130	142
λ'	313	336	374	393	412	450	488
$\frac{2\,\varrho_{\max}}{\lambda'}$	0,268	0,274	0,281	0,282	0,284	0,289	0,291

Die Kurven für die Rayleighsche Strahlung zeigen im großen ganzen denselben Verlauf wie beim Silber und es ist daher überflüssig, sie im einzelnen zu erläutern. Unterscheidend ist vor allem die viel geringere Intensität der Ausstrahlung, die z. B. bei $\lambda = 420$ mμ nur etwa $^1/_4$ von der des Silbers beträgt und nur bei $\lambda = 650$ mμ der des Silbers etwa gleichkommt. Hierin ist leicht die Erklärung dafür zu finden, daß auch in den gewöhnlichen, verhältnismäßig hoch dispersen Quecksilbersolen neben den vielen gelben Teilchen nur unerwartet wenig blaue oder violette zu sehen sind, wenn man nicht mit besonderen Gesichtsfeldblenden u. dgl. arbeitet. Die blauen Teilchen verdanken im Silbersol nur der vielfach größeren Intensität ihrer physiologisch schwachen Strahlung ihre Sichtbarkeit. Der schlecht definierbare, etwa petroleumblaue Glanz der üblichen Quecksilbersole ist aus dem allen verständlich. Ebenso befindet sich die Theorie im Einklang mit dem Auftreten entschieden grüner und roter Aufsichtsfarben bei weniger dispersen Systemen.

Ein zweiter Unterschied gegenüber dem Silber ist darin zu sehen, daß beim Quecksilbersol die Maxima der monochromatischen Strahlungen dichter zusammengerückt sind, d. h., daß sich der Übergang der blauen zu roten Teilchen auf einem viel kleineren Intervall vollzieht als dort. So sind (s. obige Tabelle) die Durchmesser der stärkst strahlenden Teilchen für die Wellenlängen 420 mμ und 650 mμ beim Silber 54 bzw. 143 mμ, beim Quecksilber 84 bzw. 142 mμ; das bedeutet, daß das Übergangsintervall von etwa 40—180 mμ auf 70—160 mμ verengt ist.

§ 3. Die Absorption von Quecksilbersol.

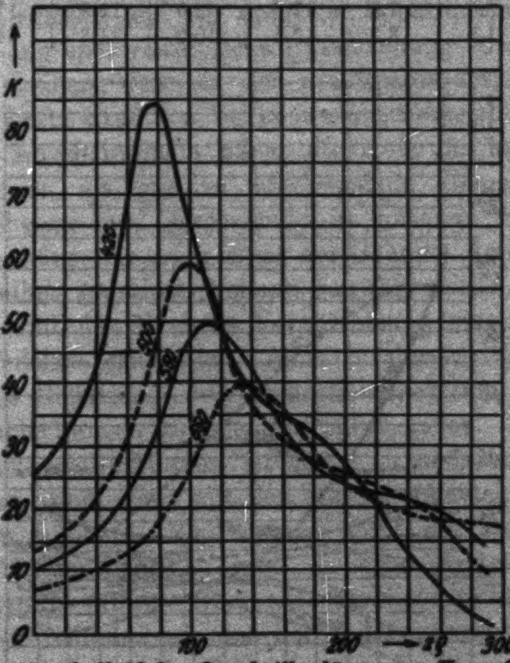
Ich gehe schließlich zur Berechnung der *Absorption* über. Diese ist nach Mie, Formel (100), gegeben durch

$$K = \frac{6\pi}{\lambda'} \cdot \mathfrak{Im}(-\mathfrak{a}_1 - \mathfrak{a}_2 + \mathfrak{p}_1).$$

Nachfolgende Tabelle enthält die Werte $10^{-3} \cdot K$ wie bei Mie (vgl. Fig. 5).

Absorption $K_\lambda \cdot 10^{-3}$ kolloidaler Quecksilberlösungen.

α^2	420	450	500	525	550	600	650
0	25,61	19,83	13,84	11,98	10,46	8,21	6,80
0,2	47,83	37,69	26,23	23,83	20,99	17,35	14,89
0,4	74,50	60,87	45,53	40,58	36,56	30,44	26,60
0,6	84,19	72,93	57,31	52,18	47,43	40,71	36,86
0,8	77,39	69,12	57,61	53,24	49,32	42,89	38,82
1,0	66,12	60,39	51,42	48,20	45,19	39,89	36,71
1,5	46,51	42,99	36,84	34,85	32,69	29,29	26,75
2,0	39,28	35,48	29,76	27,96	26,28	23,39	21,35
2,5	36,27	32,48	27,33	25,48	23,85	21,00	19,17
3,0	32,83	29,87	25,38	23,64	22,24	19,50	17,85
4,0	27,55	25,25	21,99	20,76	19,59	—	—
5,0	18,89	18,54	—	—	—	—	—
8,0	2,89	—	—	—	—	—	—



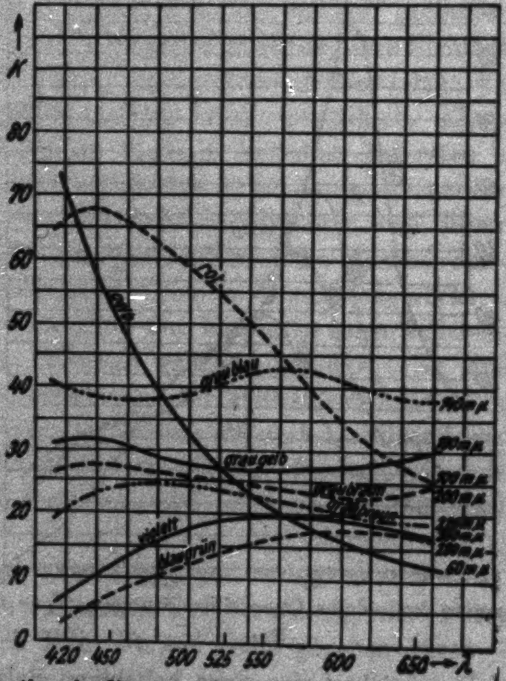
Absorption kolloidaler Quecksilberlösungen, $K_\lambda = f(2\,\varrho)$.
Fig. 5.

Um die Durchsichtsfarbe eines beliebigen Sols bekannter Teilchengröße besser beurteilen zu können, sind sodann die

Zahlen dieser Tabelle zu direkten Absorptionsspektren einiger isodisperser Sole ausgewertet und in beifolgender Tabelle und Fig. 6 dargestellt worden.

Absorption $K_{2\varrho} \cdot 10^{-3}$ isodisperser Quecksilberlösungen.

2ϱ	420	450	500	525	550	600	650
40	44,0	33,0	21,4	18,5	16,3	13,1	10,2
60	71,2	50,9	33,1	25,4	21,5	16,7	13,2
80	83,9	72,5	49,6	41,2	34,4	24,2	18,7
100	66,6	66,0	59,2	53,5	46,8	35,1	28,0
120	48,0	49,5	49,5	50,0	48,6	43,4	36,7
140	39,8	39,0	39,0	41,5	42,0	40,6	38,6
160	35,4	33,8	31,8	32,7	33,1	34,3	35,5
180	31,3	30,6	27,8	27,9	27,2	27,7	29,5
200	27,1	27,6	25,7	25,1	24,4	23,5	24,3
220	20,3	23,1	23,7	23,5	22,5	21,5	21,0
240	13,7	18,4	21,5	22,2	21,1	20,0	19,6
260	7,6	12,8	17,1	19,0	19,7	18,9	18,4
280	3,6	7,3	11,6	13,9	15,9	17,2	17,2
300	1,5	3,3	7,5	10,0	11,8	14,1	15,1

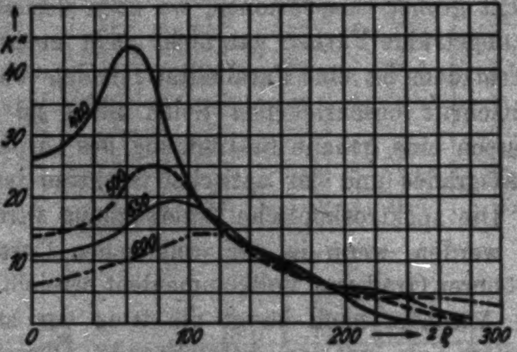


Absorption isodisperser Quecksilberlösungen, $K_{2\varrho} = f(\lambda)$.
Fig. 6.

Die Kurven zeigen in der Tat einen Verlauf, der in allen wesentlichen Punkten dem beobachteten Sachverhalt entspricht. Man sieht, daß die Lebhaftigkeit der ganzen Erscheinung verhältnismäßig gering sein wird. Nur bei den ganz feinkörnigen Solen besteht hiernach eine stark selektive Absorption für kurze Wellen. Auf ein Gebiet ausgesprochen blau absorbierender Sole (etwa 20—110 mμ) folgt eine Reihe ziemlich mattfarbiger, grauer Systeme (von 110—190 mμ). Dann erst reihen sich in etwas kräftigeren Tönen dicht hintereinander orange (200 mμ), rot (230 mμ), blau (260 mμ) und grün (300 mμ) an. Der ganze Farbenwechsel vollzieht sich also erst in einem Gebiete recht grober Suspensionen, wo eben deshalb lebhafte, reine und ungetrübte Farben gar nicht mehr erwartet werden können. Trotzdem ist eine Parallelität mit den von mir in der Kolloid-Zeitschrift beschriebenen Solen nicht zu verkennen. Es ist indessen eine genaue Bestimmung des Dispersitäts- und Homogenitätsgrades und der optischen Spektren jener Sole zu wünschen. Die spektroskopische Untersuchung wird in Angriff genommen werden, wenn in der praktischen Darstellung der Sole ein höherer Grad von Vollkommenheit erreicht worden ist.

Allem Anschein nach hängt die trotz der angedeuteten Schwierigkeiten als gut zu bezeichnende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment in unserem Falle damit zusammen — das war auch einer der Gründe, weshalb gerade das Quecksilber zur Untersuchung gewählt wurde —, daß hier sehr annähernd die Miesche Voraussetzung massiver, kugelförmiger Teilchen erfüllt ist. Auch in dieser Hinsicht wird übrigens das Reflexions- und Absorptionsspektrum, den Ganschen Untersuchungen zufolge, Aufschluß geben.

Aus zweierlei Gründen ist nicht zu erwarten, daß man vollkommene Konkordanz mit den hier berechneten Daten wird herbeiführen können. Zum ersten stößt die spektralphotometrische Untersuchung so grob disperser Systeme, wie sie uns hier gerade interessieren, auf erhebliche Schwierigkeiten. Zum zweiten befinden wir uns bei Teilchendurchmessern von 200—300 mμ bereits in Gebieten, wo die Miesche Theorie von ihrer Brauchbarkeit in dem Maße einbüßen muß, als sich der Teilchendurchmesser der Lichtwellenlänge nähert oder sie gar überschreitet; denn es wird schließlich zur Unmöglichkeit, die notwendige Anzahl von Partialwellen zu berechnen. Shoulejhin[1]) hat vor kurzem eine Überschlagsrechnung in dieser Hinsicht ausgeführt und gefunden, daß schon bei einem Argument $\alpha^2 = 9$ (das entspricht im mittleren sichtbaren Spektrum einer Teilchengröße von etwa 500 $m\mu$, also etwa Lichtwellenlänge) die nächste, einander zugeordnete Gruppe von Partialwellen, das ist die dritte elektrische und zweite magnetische, nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. Es könnten sonach bereits meine mit dem Argument $\alpha^2 = 8$ berechneten Werte bei $\lambda = 420$ $m\mu$ in Mitleidenschaft gezogen sein; bei Berücksichtigung der nächsten Wellengruppe würde sich sowohl die zugehörige Diffusion als auch die Absorption in diesem Punkte um ein Geringes erhöhen, ohne daß jedoch das Gesamtbild verändert werden würde. Über die Grenzen der Gültigkeit vorliegender Rechnung orientiert man sich am schnellsten an Hand der Fig. 1 in der soeben[2]) veröffentlichten Dissertation von G. Jobst.



Reine Absorption kolloidaler Quecksilberlösungen, $K_\lambda'' = f(2\varrho)$.
Fig. 7.

Daß trotz der geschilderten Ausgeglichenheit der optischen Eigenschaften des Quecksilbers und seiner Mittelstellung zwischen Silber und vollkommen optisch leitendem Resonator ein sehr merklicher Unterschied zwischen seinem Verhalten und dem des Leiters besteht, möge durch beistehende Kurven der *„reinen“ Absorption* illustriert werden (Fig. 7). Wie bei Mie, Formel (101) sind nach

---

[1]) W. Shoulejkin, Phil. Mag. [6] 48. S. 307. 1924.

[2]) G. Jobst, Ann. d. Phys. [4] 76. S. 863. 1925.

$$K' = \frac{4\pi}{\lambda}\alpha^3\left(|\mathfrak{a}_1|^2 + |\mathfrak{p}_1|^2 + \frac{5}{3}|\mathfrak{a}_2|^2\right)$$

die auf Konto der Reflexion zu setzenden Anteile der Ausstrahlung berechnet und von dem Gesamtbetrag der Absorption subtrahiert.

Reine Absorption K'' kolloidaler Quecksilberlösungen.

α^2	420	450	500	525	550	600	650
0	25,61	19,83	13,84	11,98	10,46	8,21	6,80
0,2	37,25	28,87	19,72	17,88	15,71	12,75	10,77
0,4	42,63	33,95	24,71	21,75	19,37	15,79	13,39
0,6	38,26	31,23	23,52	21,33	19,11	15,90	14,40
0,8	28,35	24,35	19,70	17,98	16,32	13,70	12,05
1,0	21,31	18,74	15,39	14,21	13,02	11,93	10,24
1,5	13,56	12,03	9,66	9,12	8,32	7,23	6,33
2,0	11,62	9,86	7,95	7,21	6,73	5,75	5,02
2,5	10,44	8,92	7,25	6,57	6,06	5,17	4,50
3,0	8,78	7,72	6,38	5,86	5,44	4,64	4,41
4,0	3,34	3,55	3,52	2,90	2,73	—	—
5,0	1,52	2,51	—	—	—	—	—
8,0	1,45	—	—	—	—	—	—

Durch das Hinzutreten der Reflexionsverluste erfährt die Absorption eine im großen ganzen parallele Verschiebung nach Blau hin, wie man aus der Verlagerung der die einzelnen Farben stärkst absorbierenden Teilchendurchmesser ersieht:

λ		420	450	500	525	550	600	650
λ'		313	336	374	393	412	450	488
K	$2\,\varrho_{\max}$	78	85	99	106	112	123	135
	$\frac{2\,\varrho_{\max}}{\lambda'}$	0,249	0,253	0,265	0,270	0,272	0,273	0,277
K''	$2\,\varrho_{\max}$	60	68	79	86	92	102	116
	$\frac{2\,\varrho_{\max}}{\lambda'}$	0,192	0,202	0,211	0,219	0,223	0,227	0,238

Zieht man das Diagramm der Rayleighschen Strahlung vergleichend heran, so überblickt man leicht, wie reine Absorption und seitliche Ausstrahlung gemeinsam zur Erzeugung der totalen Absorption beitragen.

Zusammenfassung.

1. In Ergänzung der E. Müllerschen Arbeit wurden die Absorptionsverhältnisse an Silbersolen nach der einfachen Mieschen Theorie berechnet, aber für ungeeignet befunden, daraus die Farben der Silbersole zu erklären, wenn nicht im Anschluß an R. Gans eine Verbreiterung der theoretischen Basis vorgenommen oder Zugeständnisse an die Maxwell-Garnettsche Theorie im Sinne Weigerts gemacht werden.

2. Die Ausstrahlung und Absorption von kolloidalen Quecksilberlösungen wurde berechnet, und, soweit sich das aus den bisher nur qualitativen Beobachtungen erkennen läßt, in Übereinstimmung mit den tatsächlichen Verhältnissen befunden. Aus dem Umstand, daß gerade beim Quecksilber die Mieschen Voraussetzungen offenbar in höherem Maße als sonst zutreffen, wird geschlossen, daß mit jenen grundlegenden Annahmen in der Tat der Kern des komplizierten Problems der Kolloidfarben getroffen ist.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut der Hessischen Ludwigs-Universität, 10. Dezember 1924.

(Eingegangen 26. Juni 1925.)

2. *Über die freien Weglängen der Lichterregung und ihre Störungen bei Wasserstoffatomen*[1]; *von Balebail Dasannacharya.*

(Hierzu Tafel V.)

(Auszug aus der Münchener Dissertation.)

1. Einleitung.

Es ist neuerdings W. Wien[2] gelungen, eine Theorie aufzustellen für das Leuchten der Wasserstoffkanalstrahlen, durch Einführung der folgenden freien Weglängen:

L_1: Die freie Weglänge des geladenen Atoms bis zur Umladung $= L_1^0/p$, worin p der Druck und L_1^0 der Wert von L_1 für $p = 0{,}001$ mm Hg ist.

L_2: Die freie Weglänge des ungeladenen Atoms bis zur Umladung $= L_2^0/p$.

l_2: Die freie Weglänge des ungeladenen, nicht erregten Atoms bis zur Erregung für das Aussenden einer bestimmten Spektrallinie $= l_2^0/p$.

λ: Die freie Weglänge der Abklingung oder die der Verweilzeit, eine innere Konstante, die außerdem der Geschwindigkeit des Atoms proportional ist.

λ_1: Die freie Weglänge der Störung der Lichtemission $= \lambda_1^0/p$.

Die freien Weglängen der Umladungen L_1 und L_2 sind für sich zu bestimmen und werden durch Versuche gemessen, bei denen die übrigen freien Weglängen nicht vorkommen. Sie sind jetzt, bis auf den Fehler von wenigen Prozent, für Wasserstoffstrahlen als gut bestimmt anzusehen.[3] λ ist bestimmt als die mittlere Geschwindigkeit, dividiert durch die Abklingungskonstante 2α, die aus Messungen von W. Wien[4] bekannt sind.

---

[1] Ein ausführlicher Bericht wird auch in „The Journal of Science“ Maharajahs College Vijayanagaram in Indien, erscheinen.

[2] W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 1. 1923; 76. S. 109. 1925.

[3] Vgl. E. Rüchardt, Münchener Habilitationsschrift, Ann. d. Phys. 71. S. 377. 1923.

[4] W. Wien, Ann. d. Phys. 73. S. 504. 1924.

Schon im Jahre 1907 hat W. Wien[1]) Versuche angestellt zur Bestimmung der absoluten Menge des Lichtes H_β vom Wasserstoffatom, das ausgestrahlt wird, wenn das Atom einen Weg von 1 cm zurücklegt. Es war nicht möglich, einen Wert von l_2 daraus zu berechnen, da wegen des hohen Drucks im Beobachtungsraum die Lichtemission häufig gestört wurde. Die freie Weglänge dieser Störung, nämlich $\lambda_1{}^0/p$, war nicht bekannt.

Die Bestimmung der relativen Änderung der Intensität des von bewegten Atomen der Wasserstoffkanalstrahlen ausgesandten Lichtes — H_α und H_β — mit dem Druck nach Vegard[2]) ermöglicht, $\lambda_1{}^0$ zu berechnen. Da aber die Beobachtungen nur auf zwei Drucke beschränkt sind, ist die Genauigkeit der Werte nicht groß.

Nach seinen Abklingungsversuchen hat W. Wien[3]) $\lambda_1{}^0$ für H_β berechnet, das aber mit demjenigen von Vegard nicht übereinstimmt.

Durch die Methode der Intensitätsänderung mit dem Druck hat W. Wien[4]) $\lambda_1{}^0$ für H_α des Wasserstoffatoms gemessen, das indessen mit der Vegardschen Bestimmung nicht übereinstimmt.

In der vorliegenden Arbeit habe ich $\lambda_1{}^0$, für H_β und H_γ gemessen durch die Methode der Intensitätsänderung mit dem Druck, für Drucke zwischen 0,001 und 0,2 mm Hg und für drei Geschwindigkeiten, entsprechend den Entladungsspannungen von 13000, 21500 und 30000 Volt. Bei diesen Messungen habe ich, durch Vergleich der Intensität des von bewegten Atomen des Kanalstrahls ausgesandten Lichtes mit derjenigen des schwarzen Körpers, $l_2{}^0$ gemessen.

2. Theoretische Grundlage.

Beobachtungen von W. Wien[5]) über das Leuchten der Wasserstoffkanalstrahlen bei hohen Drucken zeigen, daß kein Anlaß vorliegt, die gleichzeitige Annahme von Verweilzeit und Abklingungszeit in Darstellungen der Vorgänge des Leuchtens

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 23. S. 415. 1907.
2) L. Vegard, Ann. d. Phys. 39. S. 111. 1912.
3) W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 1. 1923.
4) W. Wien, Ann. d. Phys. 76. S. 121. 1925.
5) W. Wien, Ann. d. Phys. 76. S. 109. 1925.

zu machen, und daß der allgemeine Ausdruck für die Intensität J_0 des von bewegten Atomen in Kanalstrahlen unter Gleichgewicht ausgesandten Lichts vollkommen symmetrisch ist für die Verweilzeit und Abklingungszeit, sobald l_2 als groß angenommen werden kann gegen die übrigen, vom Druck abhängigen freien Weglängen. Diese Annahme wird, wie ich zeigen will, durch die Erfahrung bestätigt.

Ist $h\nu$ das Energieelement und N die Gesamtzahl der Atome, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Kanalstrahls fliegen, so ist¹)

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} J_0 &= \frac{N h\nu L_2^{0\,2} \lambda_1^0}{l_2^0 (L_1^0 + L_2^0)\left[L_2^0\left(\frac{\lambda_1^0}{p} + \lambda\right) + \lambda \lambda_1^0\right]} \\ &= \frac{N L_2^0}{(L_1^0 + L_2^0)} \cdot \frac{h\nu}{l_2^0} \cdot \frac{L_2^0 \lambda_1^0}{(L_2^0 + \lambda_1^0)} \cdot \frac{1}{\lambda + \frac{L_2^0 \lambda_1^0}{(L_2^0 + \lambda_1^0) p}} \\ &= \frac{\text{konstant}}{\lambda + \frac{c}{p}}, \end{aligned}\right.$$

worin $c = \frac{L_2^0 \lambda_1^0}{L_2^0 + \lambda_1^0}$

= eine Konstante für konstante Geschwindigkeit.

λ ist bekannt, wie schon in § 1 bemerkt. Die Werte von c werden aus der relativen Änderung der Intensität J_0 mit dem Druck berechnet. Wird L_2^0 aus den Messungen von E. **Rüchardt** mit unhomogenen Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoff entnommen, so kann λ_1^0 aus Gl. (1) berechnet werden.

Um l_2^0 zu erhalten, haben wir aber den absoluten Wert von

$$\frac{J_0}{\frac{N L_2^0}{L_1^0 + L_2^0}} = \zeta_p,$$

d. h. die mittlere Ausstrahlung des neutralen Atoms auf 1 cm Weg beim Druck p zu messen. Dann folgt aus Gleichung (1):

$$\zeta_p = \frac{h\nu}{l_2^0} \cdot \frac{c}{\lambda + \frac{c}{p}}$$

oder

$$(2)\qquad l_2^0 = \frac{h\nu}{\zeta_{p=\infty}} \cdot \frac{c}{\lambda} \cdot$$

---

1) W. **Wien**, Ann. d. Phys. **76**. S. 109. 1925.

Zur Messung von ζ_p gelangt man in folgender Weise, ähnlich wie es zuerst von W. Wien[1]) gemacht worden ist.

Betrachten wir ein Element des Kanalstrahlbündels von der Länge ds und dem Querschnitt πr^2 und ersetzen wir es durch das Flächenelement eines schwarzen Körpers $2\,r\,d\,s \sin\alpha'$ das gleichviel strahlt (Fig. 1). Es muß hierbei darauf geachtet werden, daß das Objektiv des Kollimators sowohl von den Lichtstrahlen der Kanalstrahlen wie von denen des schwarzen Körpers vollständig ausgefüllt wird. Ist $E\,d\lambda$ die Strahlung des schwarzen Körpers pro Flächeneinheit und Sekunde, N_1 die Zahl der neutralen Atome, die im Beobachtungsraum sich langsam bewegen, da sie im Entladungsraum als Moleküle beschleunigt waren, N_2 die Zahl der neutralen Atome, die im Beobachtungsraum sich schneller bewegen, wie N_1, da sie im Entladungsraum als Atome beschleunigt waren, N_3 die Zahl der neutralen Moleküle, die im Entladungsraum beschleunigt waren und im Beobachtungsraum sich nicht in Atome dissoziert haben, und N_1', N_2' und N_3' die entsprechenden geladenen Teilchen, alle bezogen auf Volumeinheit, und σ die Ausstrahlung pro neutrales Atom pro Sekunde, so ist für das Licht der Balmer Serie des Wasserstoffs, die nach W. Wien[2]) von ungeladenen Atomen herrührt

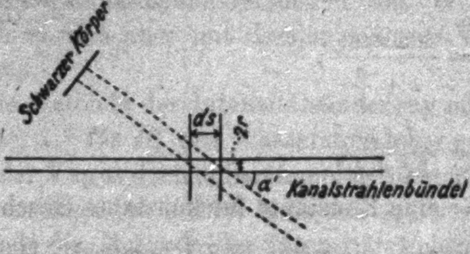


Fig. 1.

$$(E\,d\lambda)\,2\,r\,d\,s \sin\alpha' = \frac{\sigma(N_1 + N_2)\,d\,s\,\pi\,r^2}{4\,\pi},$$

woraus

$$\sigma = \frac{8\,(E\,d\lambda)\sin\alpha'}{r\,(N_1 + N_2)} = \frac{8\,J_0 \sin\alpha'}{r\,(N_1 + N_2)}. \tag{3}$$

---

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **23**. S. 415. 1907; Kanalstrahlen von W. Wien, 2. Aufl. S. 241.

[2]) W. Wien, Ann. d. Phys. **69**. S. 325. 1922.

Ist e das elektrische Elementarquantum, i die von den Kanalstrahlen transportierte Elektrizitätsmenge in der Sekunde, so ist i/e die Anzahl der in der Sekunde durch den Querschnitt des Bündels gehenden Ionen. (Da neben den positiven Ionen auch negative vorhanden sind, wird die Zahl der positiven Ionen etwas zu klein gemessen, doch ist die Zahl der negativen bei Wasserstoff klein).

Sind v_g, v_u die durchschnittlichen Geschwindigkeiten der gesamten geladenen bzw. ungeladenen Teilchen (Atome und Moleküle) und v_e, v_d diejenigen der gesamten geladenen bzw. ungeladenen Atome, so ist die Anzahl der Ionen pro Kubikzentimeter:

$$N_1' + N_2' + N_3' = \frac{i}{e\, v_g\, \pi\, r^2} .$$

Es gilt nur als eine Näherung

$$\frac{(N_1' + N_2' + N_3')\, v_g^2}{(N_1 + N_2 + N_3)\, v_u^2} = \frac{\text{Energie der geladenen Teilchen}}{\text{Energie der ungeladenen Teilchen}} = w .$$

w ist aus Messungen von E. Rüchardt[1]) in den gesamten Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoff zwischen Entladungsspannungen von 10000 bis 32500 Volt bekannt und ist unabhängig von Druck im Beobachtungsraum. Aus elektromagnetischen Messungen ist bekannt[2]), daß die Anzahl der geladenen Moleküle klein ist und mit zunehmender Geschwindigkeit abnimmt. So werden die folgenden Voraussetzungen:

$$\frac{N_1' + N_2'}{N_1 + N_2} = \frac{N_1' + N_2' + N_3'}{N_1 + N_2 + N_3}$$

und

$$\frac{v_d}{v_e} = \frac{v_u}{r_g}$$

keinen großen Fehler einführen.

Setzen wir

$$\frac{N_1' + N'_2 + N_3'}{N_1' + N_2'} = D,$$

so wird

$$\frac{1}{N_1 + N_2} = \left(\frac{v_u}{v_g}\right)^2 \frac{w \cdot D}{N_1' + N_2' + N_3'} = \left(\frac{v_d}{v_e}\right)^2 \cdot e\, v_g\, \pi\, r^2 \frac{w\, D}{i} .$$

Dann wird nach (3)

$$\sigma = 8\, \pi\, r\, e \sin \alpha' \left(\frac{v_d}{v_e}\right)^2 v_g\, w\, D \frac{J_0}{i} . \tag{4}$$

---

[1]) E. Rüchardt, a. a. O.

[2]) R. Döpel, Ann. d. Phys. 76. S. 1. 1925.

v_d wird aus der Dopplerverschiebung des Kanalstrahllichtes gemessen, und v_s, v_g und D sind aus elektromagnetischer Analyse von Döpel[1]) zu berechnen, Näheres auf S. 599. Für konstante Geschwindigkeit wird

$$\sigma = \text{Konstante}\,\frac{J_0}{i} = \text{Konstante}\,\frac{J_0}{\text{Kanalstrahlenergie}}$$

und

$$\zeta = \frac{\sigma}{v_d}\,.$$

3. Experimentelle Anordnung.

Fig. 2 zeigt Einzelheiten des benutzten Apparats. Der Wasserstoff wurde erzeugt in einem Kippschen Apparat mit Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure, wie sie gewöhnlich bei Akkumulatorenbatterien benutzt wird. Die Anordnung zwischen H_3 und H_7 erlaubt eine genaue Regulierung des Drucks in den Vorratsräumen V_B und V_E. Nach der Durchströmungsmethode von W. Wien[2]) kommt ein beständiger Strom von frischem Gas in die Entladungsröhre und den Beobachtungsraum hinein, und wird dauernd ausgepumpt. Die Kathode ist aus Messing gedreht und ist 17 cm lang und von 2,8 cm Durchmesser. Die Stirnfläche der Kathode besteht aus Aluminium. Der Kanal hat einen Durchmesser von 2 mm. Der Beobachtungsraum ist eine Messingröhre mit Fenstern aus Spiegelglas. Der Druck im Beobachtungsraum konnte, ohne Änderung der Strahlgeschwindigkeit zwischen 0,0007 und 0,2 mm Hg, variiert werden. Durch Drehung des Hahnes H_{11} konnte die Pumpe P_3 von dem Beobachtungsraum getrennt werden, wenn man im Beobachtungsraum keinen sehr niedrigen Druck wünschte. Die Kathode und der Beobachtungsraum werden immer geerdet. Ein beständiger Strom von kaltem Wasser verhindert, daß die Stirn der Kathode und die darin bestehenden Kittstellen sich erwärmen.

Der Kanalstrahlstrom kann nur dann fehlerlos gemessen werden, wenn der Druck im Beobachtungsraum niedrig ist, weil bei den hohen Drucken ein Ionenstrom sich über den Kanalstrahlstrom lagert. Deshalb ist es bei höheren Drucken nötig, den Strom aus der Kanalstrahlenergie umzurechnen durch das Verhältnis der Energie zum Strom bei niedrigem Druck.

---

[1]) R. Döpel, Ann. d. Phys. 76. S. 1. 1925.

[2]) W. Wien, Ann. d. Phys. 30. S. 349. 1909.

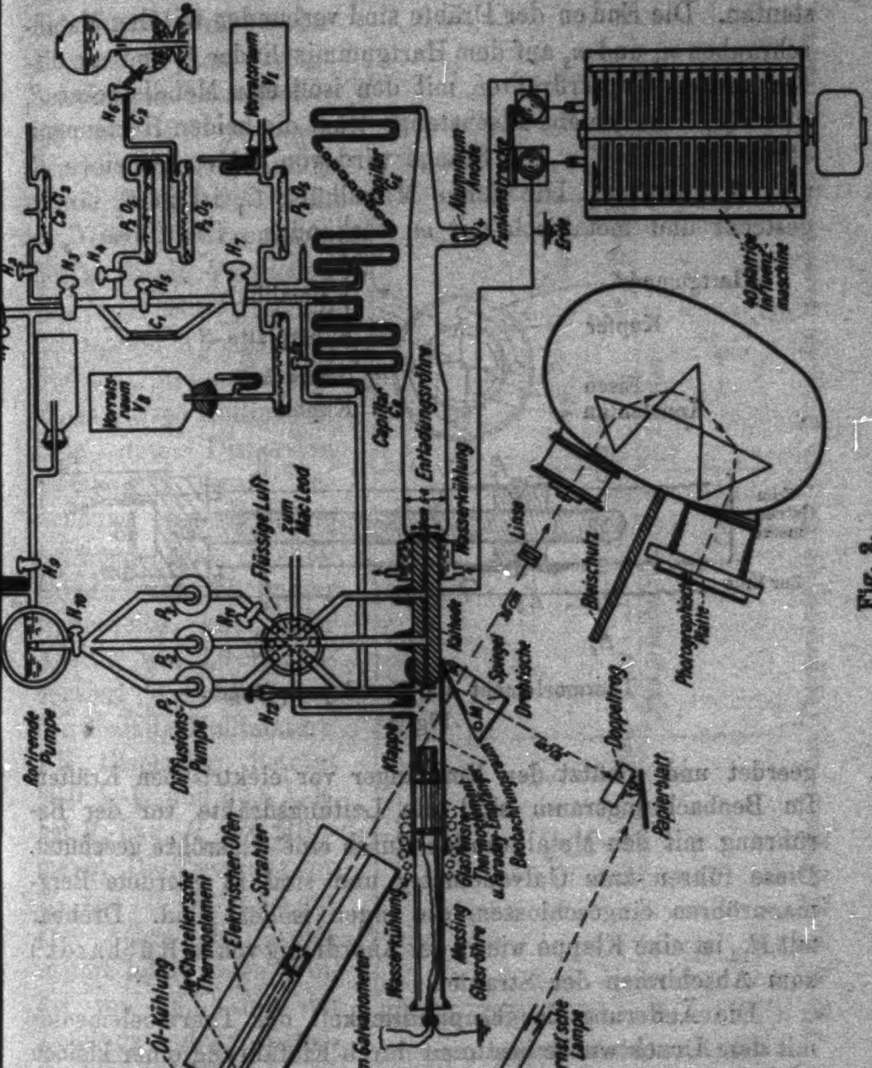
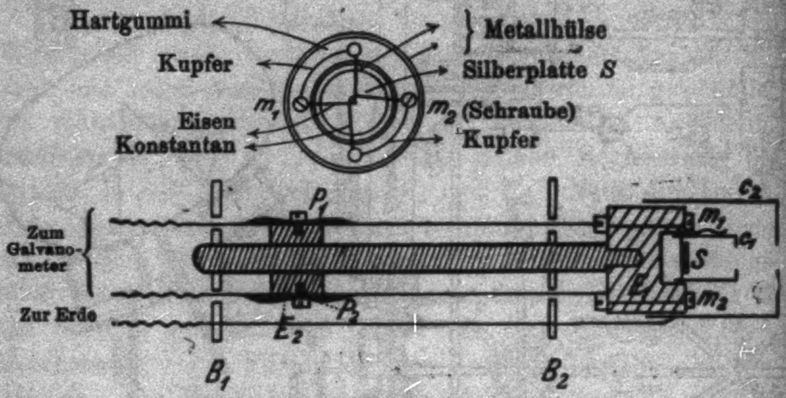

Rotierende Pumpe
Diffusions-Pumpe
P_1
P_2
P_3
H_9
H_{10}
H_{11}
H_{12}
Flüssige Luft
zum Mac Leod
Vorratsraum V_2
Vorratsraum V_1
H_2
$CaCl_2$
H_3
H_4
H_5
H_6
H_7
C_1
C_2
P_2O_5
P_2O_5
Capillar C_1
Capillar C_2
Aluminium Anode
Funkenstrecke
Erde
40 plattige Influenzmaschine
Entladungsröhre
Wasserkühlung
Kathode
Klappe
Spiegel
Drehtisch
O.M.
Linse
Bleischutz
Photographische Platte
Doppeltrog
Papierblatt
Nernst'sche Lampe
Glasfenster
Thermoelement u. Faraday-Empfänger
Beobachtungsraum
Messing
Glasröhre
Wasserkühlung
zum Galvanometer
Strahler
Elektrischer Ofen
le Chatelier'sche Thermoelement
Öl-Kühlung

Fig. 2.

Das Thermoelement zur Messung der Energie und der Faradayempfänger zur Messung des Stromes sind zu einem Stück *T* kombiniert, welches sich im Beobachtungsraum befindet und von außen mit einem Elektromagnet bewegt wird (Fig. 3). S ist eine dünne Silberplatte von 8 mm Durchmesser, getragen von feinen Drähten aus Eisen und Konstantan. Die Enden der Drähte sind verbunden mit den Metallschrauben m_1 und m_2 auf dem Hartgummizylinder E_1 und von diesem mittels Kupferdrähten mit den isolierten Metallstücken P_1 und P_2. Eine weiche Eisenstange trägt die beiden Hartgummistücke E_1 und E_2. Die Stange wird von 2 Metallscheiben B_1 und B_2 gehalten. Die dünne Metallhülse C_1 ist in E_1 hineingesteckt und metallisch mit m_1 verbunden. Die Hülse C_2 ist geerdet und schützt den Empfänger vor elektrischen Kräften. Im Beobachtungsraum sind die Leitungsdrähte vor der Berührung mit den Metallwänden durch eine Glasröhre geschützt. Diese führen zum Galvanometer und sind in geerdete Bergmannröhren eingeschlossen, die innen isoliert sind. Drehbar mit H_{12} ist eine Klappe wie in der Anordnung von E. Rüchardt[1]) zum Abschirmen der Strahlen.



Thermoelement und Faradayempfänger.
Fig. 3.

Die Änderung der Empfindlichkeit des Thermoelementes mit dem Druck wurde bestimmt durch Einführung einer kleinen Glühlampe im Beobachtungsraum bei H_{12} (Fig. 2). Die Empfindlichkeit ist gegeben in Fig. 4. Wenn man die Ausschläge für Energie und Strom des Kanalstrahls vergleicht, findet man, daß für Drucke niedriger als $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm, die Überlagerung wegen des Ionenstroms nicht merkbar ist; weiter, daß keine Spur von Absorption der Strahlen bis zu $14 \cdot 10^{-3}$ mm stattgefunden hat. Das Verhältnis der Energie zu den Stromausschlägen beträgt 3,7, 4,3 und 5,5 je nach der Entladungsspannung 13000, 21500, 30000 Volt.

---

[1]) Ich danke Hrn. Dr. E. Rüchardt für die leihweise Überlassung seiner Drehschliffe, die ich für die Klappe benutzt habe.

Der Spektrograph, der in diesen Versuchen verwendet wurde, ist ein lichtstarker Apparat von Steinheil, München, mit einem kurzen Kollimator. Eine gute Dispersion erhält man durch Anwendung von 3 Glasprismen. Eine Kombinationslinse mit kurzer Brennweite mit einer Apertur von 2,6 cm kondensiert das Licht auf den Spalt des Kollimators. Die Dispersion beträgt 60,0 Å.-E. und 32,8 Å.-E. bei H_β bzw. H_γ pro Millimeter. Die Trennung von H_β von H_γ ist 1,15 cm. Die Achse des Kollimators bildet einen Winkel von 30,5° mit der Richtung des Kanalstrahls.

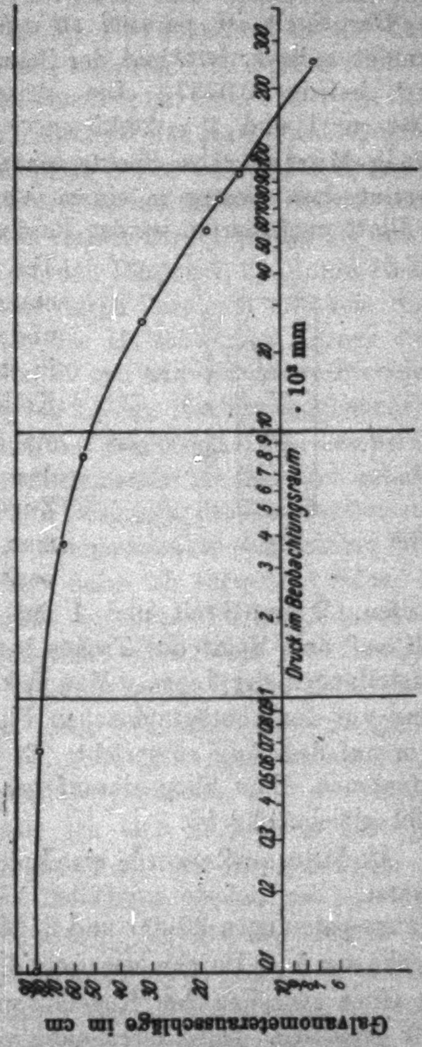


Fig. 4. Empfindlichkeit des Thermoelements mit dem Druck im wasserstoffgefüllten Raum.

Um von Schwärzungen der photographischen Platten die entsprechenden Intensitäten des einfallenden Lichtes zu bekommen, habe ich die W. Wiensche Methode[1]) mit dem

---

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **60**. S. 597. 1919.

Doppeltrog benutzt Fig. 5, wobei eine prismatische Zelle mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, die einen absorbierenden Stoff enthält und die andere mit derselben Flüssigkeit, jedoch ohne absorbierenden Stoff.

Der Spalt ist parallel zu $a\,b$ und die Schwächung des Strahles a ist $e^{-ky\,\mathrm{tg}\,\beta}$ mal der Schwächung des Strahles bei b. $Tg\,\beta$ betrug 0,0737. Die Absorptionskoeffizienten $k_\beta = 17{,}64\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $k_\gamma = 20{,}35\ \mathrm{cm}^{-1}$ sind bestimmt durch ein König-Martensches Spektralphotometer. Licht von einer Nernstschen Lampe in einem Abstand von 50 cm fällt auf ein Blatt unglasierten weißen Papiers und wird zerstreut. Ein Teil von diesem geht durch einen breiten Spalt auf den Trog und wird durch einen Spiegel MM in der Richtung der Achse des Kollimators reflektiert. Der Abstand vom Trog bis zum Spalt des Kollimators betrug 65 cm. Zur genauen Einstellung gelangt man durch photographische Exposition von schwarzen Papierstreifen, 2 mm breit und 1 cm voneinander entfernt, die sich auf dem Spalt des Troges befinden, unter verschiedenen Einstellungen der Linse. Man bekommt gleichzeitig den Abstand auf der photographischen Platte, nämlich 1,08 mm, der 1 cm auf den Trog entspricht. Es wird durch photographische Aufnahmen ohne Trog darauf geachtet, daß das einfallende Licht gleichmäßig ist.

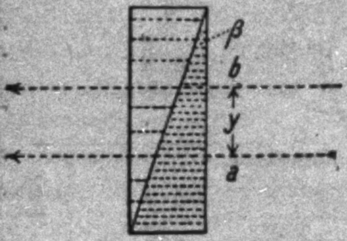


Fig. 5.

Als Stromquelle wurde eine Influenzmaschine von 40 Platten benutzt. Sie lieferte ungefähr 1,7 Milliamperes. Die Entladungsspannungen 30000 und 21500 Volt waren mit Funkenstrecke von 5 cm Durchmesser und die Spannung von 13000 Volt mit einer zwischen den Kugeln von 2 cm Durchmesser in der Luft gemessen. Die Umrechnung von Funkenstrecke in Spannung geschah nach den Messungen von Heydweiller.

Durchweg wurden Entladungsröhren von der in Fig. 2 gezeigten Form benützt. Sie haben alle Vorteile von Zylinderröhren, bleiben viel sauberer und haben eine längere Lebensdauer als die Zylinderröhren von kleinerem und gleichmäßigen

Durchmesser. Der Nachteil liegt darin, daß sie schwer genau zu reproduzieren sind.

Auf einer Platte sind mehrere Aufnahmen von Kanalstrahlen mit verschiedenen Drucken und Spannungen, sowie Aufnahmen des Lichtes von der Nernstschen Lampe durch den Absorptionstrog mit zwei verschiedenen Spaltbreiten des Kollimators gemacht. Um die Messung auf einer Platte mit denen auf anderen Platten zu vergleichen, ist das Kanalstrahlspektrum von einer Entladungsspannung von 21500 Volt und 0,01 mm Hg Druck im Beobachtungsraum gemeinsam auf alle Platten photographiert. Als Intensität für diesen Strahl ist für H_β und H_γ willkürlich 7 angenommen. In den Platten 7, 8, 12 und 13 sind die absoluten Werte ermittelt durch Vergleich mit dem Spektrum des elektrischen Ofens, der als schwarzer Körper dient. Der Ofen hat eine Länge von 50 cm, und die innere Porzellanröhre hat einen Durchmesser von 2,8 cm. Ein Thermoelement von Platin-Rhodium befindet sich in dem Ofen. Die Temperatur des kalten Endes des Thermoelementes ist konstant gehalten durch Immersion in Öl. Die Ablesungen des Thermoelementes sind durch Bestimmung der Schmelzpunkte von reinem Silber und Kupfer kontrolliert. Dazu habe ich verwendet Silber von Geheimrat Willstätter und von Prof. Fajans, denen ich dafür Dank schuldig bin, außerdem auch Silber von der Firma Heräus in Hanau. Reines elektrolytisches Kupfer habe ich von Prof. Herzfeld bekommen, dem ich bei dieser Gelegenheit ebenfalls danken möchte. Ich habe Leitungsdraht aus Kupfer mit übereinstimmendem Resultat verwendet. Für den Strahler des schwarzen Körpers habe ich eine unglasierte Porzellanplatte benützt, die sich in der Mitte des Ofens befindet und die auf ihrer Stirnfläche mit Kobaltoxyd bestrichen ist, wie in den Messungen von Coblentz.¹) Unmittelbar hinter dem Strahler befindet sich das Thermoelement. Eine zweite Platte mit einer Öffnung in der Mitte von 1,5 cm ist fest verbunden mit dem Strahler durch Stangen aus Magnesiumoxyd. Der Abstand zwischen den 2 Platten betrug 4 cm. Der Heizungsstrom für den Ofen war ungefähr 15 bis 18,5 Ampere für

---

1) W. W. Coblentz, Bul. Bur. of Standards. No. 406. 17. S. 13. 1921.

Temperaturen zwischen 850 und 1000° C. Für den schwarzen Körper gilt die Wiensche Formel

$$E_\lambda \, d\lambda = \frac{2c^2h}{\lambda^5} e^{-\frac{ch}{k\lambda T}} \, d\lambda.$$

Hier ist T: Absolute Temperatur, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec, $h = 6{,}554 \cdot 10^{-27}$ Erg/sec, $k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$ Erg/grad., λ die Wellenlänge für die Mitte der Dopplerstreifen.

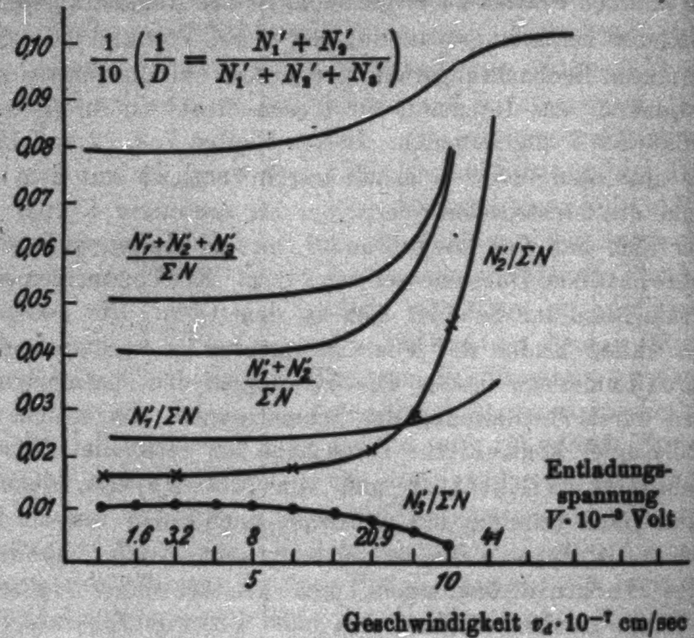


Fig. 6.

Die Aufnahmen von Ofen, Intensitätstrog und Kanalstrahlen sind gleich lange belichtet. Die Messung der Schwärzung geschah mit einem Hartmannschen Mikrophotometer. Um genaue Messungen zu erzielen, ist es vorteilhafter, das Silberkorn der Platte so wie das der Vergleichungsskala des Mikrophotometers ein wenig unscharf einzustellen.

Fig. 6 zeigt Kurven aus Messungen der Energiemaxima von Döpel[1]) für das Verhältnis der geladenen Atome zu geladenen Teilchen.

---

[1]) R. Döpel, Münchener Dissertation und auch schriftliche Mitteilung, für die ich ihm sehr dankbar bin. Vgl. auch Ann. d. Phys. 76. S. 1. 1925.

Nach Döpel sind:

E_m = Energiemaxima der geladenen Moleküle (N_3')
E_a = „ „ schnellen geladenen Atome (N_2')
$E_{a'}$ = „ „ langsamen „ „ (N_1')
E_n = „ „ neutralen Fleck (ΣN).

Er hat angegeben 1. E_a/E_n, 2. E_m/E_a und 3. $E_a/E_{a'}$, so daß man auch E_m/E_n und $E_{a'}/E_n$ kennt.

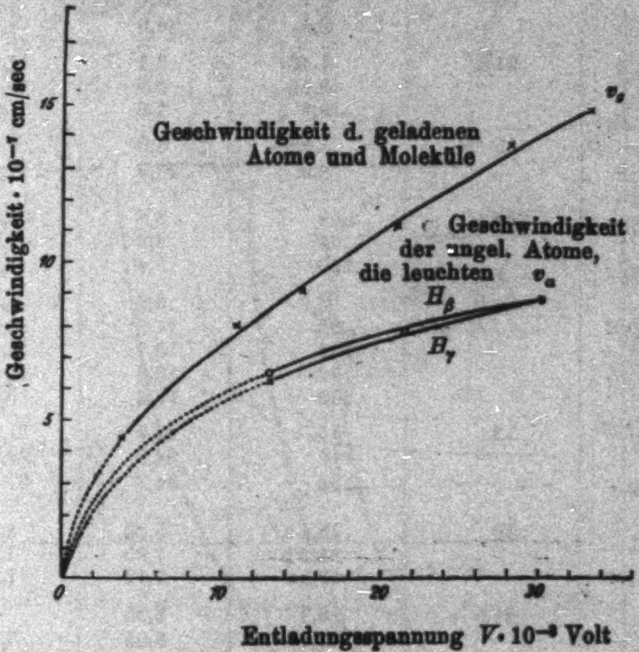


Fig. 7.

Dann wird

$$E_a/E_n = N_2'/\Sigma N, \quad 2\,E_{a'}/E_n = N_1'/\Sigma N, \quad E_m/E_n = N_3'/\Sigma N.$$

Fig. 7 zeigt die Werte von v_g, gemessen aus den Teilchenzahlkurven von Döpel.¹) Die durchschnittliche Geschwindigkeit v_a der geladenen Atome läßt sich schwer eindeutig unterscheiden von v_g, welches die durchschnittliche Geschwindigkeit der geladenen Teilchen ist. So habe ich v_a als gleich v_g gesetzt.

---

1) Vgl. die Fußnote auf S. 602.

4. Versuchsergebnisse.

Die Werte der freien Weglänge der Störung der Lichtemmission, bei einem Druck von $^1/_{1000}$ mm $= \lambda^0_1$.

Tabelle 1.

Platte[1]	Spannung $v \cdot 10^{-3}$ Volt	Druck $\cdot 10^3$ mm p	J_1 H_β	J_1 H_γ
4	30	2,7	2,0	2,4
		8,4	4,0	4,1
	21,5	1,46	2,1	2,15
		3,52	3,7	4,1
		9,9	7,0	7,0
	13	1,88	8,0	8,5
		8,0	11,9	11,0
5	30	59	8,0	6,5
		95	9,3	7,7
		190	9,4	7,3
	21,5	9,5	6,9	6,9
		32	11,0	10,8
		106	13,7	13,1
		142	13,2	11,6
		202	15,2	10,6
	13	34	24,9	21,9
		110	34,0	28,6
		163	34,2	27,4
8	30	16,4 a[2]	5,23	4,9
		95,2 b	7,85	7,5
		92,8	7,12	7,1
	21,5	9,7	6,95	—
		12,3	8,05	7,7
		69,6	13,3	12,6
	13	13,6	17,1	15,2
		92,0	33,6	21,6
3	30	12	5,3	3,8
		30	7,4	5,3
		90	7,8	7,0
		155	8,2	6,2
	21,5	10	7,0	7,0
		29,6	10,6	10,4
		90	13,7	13,0
		177	15,0	12,0

---

[1] In Platte 4 ist jede Aufnahme exponiert für 6 Stunden und in Platten 3, 5 und 8 für 3 Stunden.

[2] Hier ist die Kanalstrahlenergie zweimal so groß wie in b.

Fig. 8 zeigt den Verlauf der Kurve J_1, die Intensität der von fliegenden neutralen Atomen des Kanalstrahlenbündels einer konstanten Länge pro Einheit des Galvanometerausschlages bei

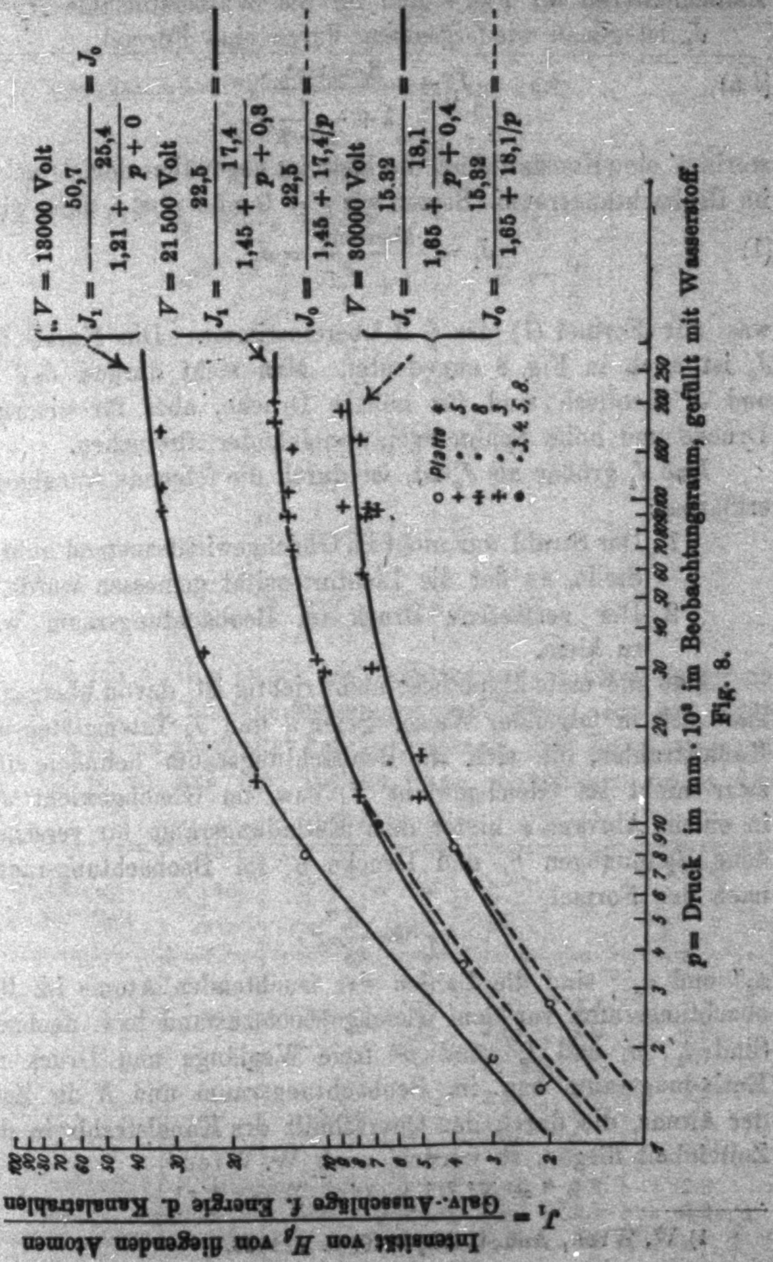


Fig. 8.

der Energiemessung, im mit Wasserstoff gefüllten Beobachtungsraum für Änderung des Druckes zwischen 0,001 mm und 0,2 mm Hg, für ausgestrahltes Licht H_β. Tab. 1 gibt das Zahlenmaterial für Fig. 8 und für die Wasserstofflinie H_γ.

J_1 ist genau wiedergegeben durch eine Formel

$$J_1' = \frac{\text{Konstant}}{\lambda + \frac{c}{p + p'}}, \tag{1 a}$$

worin p' eine Konstante ist, die klein ist gegenüber dem Druck p im Beobachtungsraum. Setzen wir $p' = 0$ oder $p' < p$, dann wird

$$J_1 = \frac{\text{konstant}}{\lambda + \frac{c}{p}} = J_0, \tag{1}$$

was mit Formel (1) des § 2 übereinstimmt. Die Kurve für J_0 ist auch in Fig. 8 angedeutet. Man sieht daraus, daß J_0 und J_1 identisch sind für höhere Drucke, aber für niedrige Drucke und hohe Spannungen voneinander abweichen.

Daß J_1 größer als J_0 ist, ist durch die folgende Annahmen erklärbar:

1. Der Strahl war nicht im Gleichgewichtszustand an der Stelle, an der die Lichtintensität gemessen wurde.
2. Der gemessene Druck im Beobachtungsraum war zu klein.

Daß die erste Hypothese nicht richtig ist, davon überzeugt man sich in folgender Weise. Seien J und J_0 Intensitäten für Kanalstrahlen, die sich im Beobachtungsraum befinden und zwar nicht im Gleichgewicht (J) bzw. im Gleichgewicht (J_0), in einem Abstand x hinter dem Entladungsraum für verschiedene Spannungen V, und Drucke p'' im Beobachtungsraum, nach der Formel

$$\frac{J}{J_0} = \frac{n_3''}{n_3''^0}.$$

n_3'' und $n_3''^0$ sind die Zahlen der leuchtenden Atome im Beobachtungsraum vor dem Gleichgewichtszustand bzw. nachher. Sind l_3', p' und l_3'' und p'' freie Weglänge und Druck im Entladungsraum bzw. im Beobachtungsraum und N die Zahl der Atome, die durch den Querschnitt des Kanalstrahls in der Zeiteinheit fliegen, so werden, nach W. Wien[1])

$$n_3'' = N\{D'' + (D' - D'')e^{-\beta'' x}\}.$$

---

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 7. 1923.

Hier sind:

$$\beta'' = \frac{1}{L_2''} + \frac{1}{l_2''} + \frac{1}{l_3''}; \qquad \frac{1}{l_3''} = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda_1''}$$

und

$$D'' = \frac{L''^2_2\, l''_3}{(L_1'' + L_2'')\,(l_2''\, L_2'' + l_3''\, l_2'' + L_2''\, l_3'')}$$

und ähnliche Ausdrücke für D', und l_3', und

$$\left.\begin{aligned} n_3''^0 &= n_3'' \\ &= N D'' \end{aligned}\right\} \text{für } x = \infty.$$

Da $l_2'' \gg L_2'' > l_3''$ sind, werden

$$D'' = \frac{l_3''}{l_2''}; \qquad D' = \frac{l_3'}{l_2'}$$

und

$$\beta'' = \frac{1}{l_3''}$$

und

$$\frac{J}{J_0} = \frac{n_3''}{n_3''^0} = 1 + \frac{D' - D''}{D''} e^{-\frac{x}{l_3''}};$$

oder

$$\frac{J_x - J_0}{J_0} = A e^{-\frac{x}{l_3''}},$$

worin

$$A = \frac{D' - D''}{D''} = \frac{l'_3 p' - l_3'' p''}{l_3'' p''}.$$

Da ich p', den Druck im Entladungsraum, nicht gemessen habe, habe ich ihn aus Messungen von Döpel, der mit einer gleichen Röhre gearbeitet hat, entnommen. Das Zahlenmaterial für Fig. 9 ist aus der Tabelle 2 zu entnehmen. x in der

Tabelle 2.

Spannung $V \cdot 10^{-3}$ Volt	$p' \cdot 10^3$ mm	l_3' cm	$p''\ 10^3$ mm	l_3'' cm	A	x für $\frac{J - J_0}{J_0} = {}^1/_{10}$.
13	46	0,33	0,1	—	—	8,3
			1,0	1,11	12,6	5,4
			3,0	1,01	4,0	3,6
			10,0	0,76	1,0	1,7
21,5	37	0,32	1	1,28	8,2	5,6
			3	1,11	2,6	4,3
			10	0,73	0,6	1,35
30	33	0,34	1	1,44	6,8	2,8
			3	1,19	2,1	0,9
			10	0,75	0,5	—

letzten Kolonne gibt den Abstand x hinter der Entladungsröhre, für die der Ausdruck $\frac{J - J_0}{J_0} = {}^1/_{10}$ ist. Das bedeutet, daß im Abstand x der Intensitätsunterschied nur 10 Proz. beträgt, für einen nicht im Gleichgewicht befindlichen Strahl gegenüber ihrem Wert beim Gleichgewichtszustand, während der

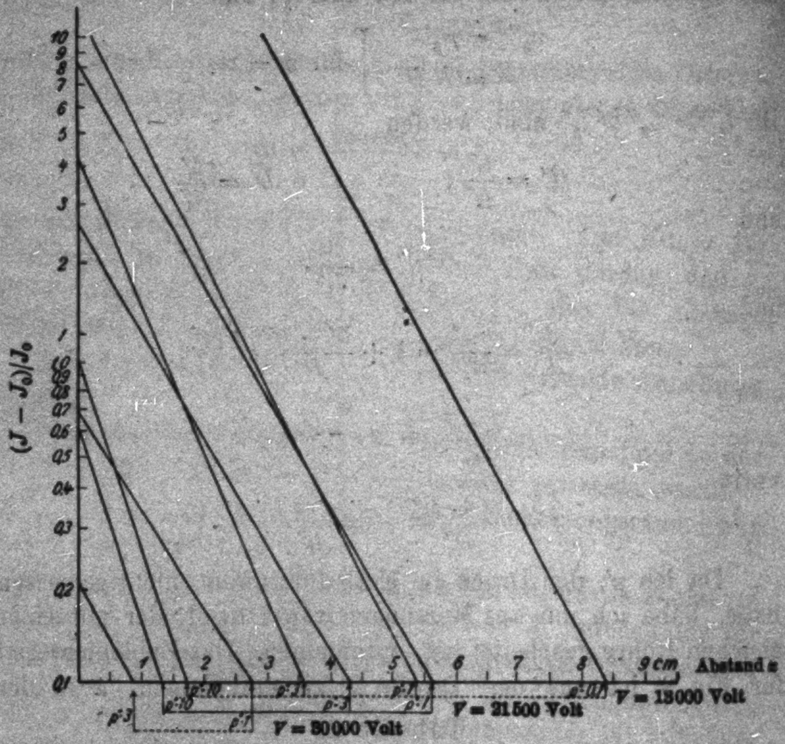


Fig. 9.

Gasdruck im Beobachtungsraum p'' ist. Von der Fig. 9 kann man die Werte von $\frac{J - J_0}{J_0}$ für verschiedene x und Entladungsspannungen V ablesen.

Da die Pumpen in einer Kathode von 17 cm Länge eingesetzt waren und der Strahl 6 cm hinter der Kathode beobachtet wurde, und der Druck im Beobachtungsraum kleiner als 0,001 mm nicht verwendet wurde, haben wir die Sicherheit, daß gutes Gleichgewicht vorhanden war.

Die zweite Hypothese ist sehr wahrscheinlich, da die Dämpfe, die von den Piceinkittstellen entstehen, einen Druck ausüben, der nicht vom **Mac Leod**schen Manometer gemessen wird. Eine gleiche Erfahrung von **E. Rüchardt**[1]) in seinen Messungen von L_2 in niedrigen Drucken unterstützt die Hypothese. *Infolgedessen dürfen wir als bewiesen annehmen, daß die Wiensche Formel (1) den Verlauf der Intensität mit dem Druck richtig wiedergibt.*

$\lambda_1{}^0$ für H_β und H_γ.

In der Tabelle 3 sind gegeben die aus den Kurven (z. B. in Fig. 8) gewonnenen Werte von c für H_β und H_γ und die daraus berechneten Werte von $\lambda_1{}^0$; der hierzu notwendige Wert von $L_2{}^0$ ist aus Messungen von **E. Rüchardt** in unhomogenen Wasserstoffkanalstrahlen, im Wasserstoff als 200 cm angenommen. Aus der folgenden Tabelle sieht man, daß $\lambda_1{}^0$ für H_β größer ist als für H_γ. Der Unterschied ist aber nicht groß, wie man auch aus Messungen von **L. Vegard** über den Druckeffekt für H_β und H_γ schließen kann.

Tabelle 3.

Spannung $V \cdot 10^{-3}$ Volt	p'		c in cm		$\lambda_1{}^0$ in cm		$\lambda_1{}^0 v_d \cdot 10^{-8}$	
	H_β	H_γ	H_β	H_γ	H_β	H_γ	H_β	H_γ
13	0,0	0,15	25,4	20,1	29,1	22,4	19	14,2
21,5	0,3	0,4	17,4	14,2	19,0	15,3	15	12
30,0	0,4	0,95	18,1	13,1	19,9	14,0	18	12,5
							17,3	12,9

Die Werte von λ sind in Tabelle 9 gegeben; (für $L_2{}^0 = 200$ cm).

Aus der letzten Kolonne der Tabelle 3 schließt man, daß $\lambda_1{}^0 v_d$ unabhängig von der Spannung ist, wenigstens zwischen Spannungen 13000 und 30000 Volt.

E. Rüchardt[2]) hat $\lambda_1{}^0$ aus Beobachtungen von **L. Vegard**[3]) der Abhängigkeit des Leuchtens vom Druck zu bestimmen gesucht. **W. Wien**[4]) hat auch $\lambda_1{}^0$ aus Messungen von **Vegard** für $V = 8500$ nach Formel (1) berechnet. Ich habe die Werte von $\lambda_1{}^0$ für die drei Spannungen nach Formel (1) berechnet und in Tabelle 4 eingetragen; aber die Werte, die ich für λ und L_2^0 benutzt habe, sind ein wenig anders. Ich habe für L_2^0, die unabhängig ist von der Spannung, die Werte 200 cm gesetzt, während Wien und Rüchardt sie gleich 300 cm setzten. Wenn wir L_2^0, 200 anstatt 300 annehmen, dann wird z. B. λ_1^0 anstatt 41,5, 39 cm, so daß sich kein großer Unterschied ergibt. Für $\lambda = \frac{v_d}{2\alpha}$ habe ich einen anderen Wert als bei Rüchardt und Wien benutzt, da 2α[1]) jetzt genauer gemessen ist wie früher. Man sieht aus Tabelle 4, daß die Werte 80 und 41,5 aus Messungen von Vegard und mir von λ_1^0 für H_β gar nicht übereinstimmen bei Spannungen $V = 27000$ und 20000 Volt. Aber für Spannung 8500 Volt ist nach der Relation $\lambda_1^0 v_d =$ konstant $= 17,3 \cdot 10^8$, berechnet sich für λ_1^0 34 cm, was dem Vegardschen Wert 49,2 näher ist. Es kann sein, daß der kleine Druckbereich und die Verwendung von nur 2 Drucken bei den Messungen von Vegard die abweichenden Resultate erklären.

---

[1]) **E. Rüchardt**, Ann. d. Phys. 71. S. 412. 1923.

[2]) **E. Rüchardt**, a. a. O.

[3]) **L. Vegard**, a. a. O.

[4]) **W. Wien**, Ann. d. Phys. 73. S. 504. 1924.

Tabelle 4.

	Spannung $V \cdot 10^{-3}$ Volt	$v_d \cdot 10^{-7}$	λ	$\frac{J_\beta(p=0,1)}{J_\beta(p=0,035)}$	λ_1^0 in cm		$\frac{\lambda_1^0(H_\alpha)}{\lambda_1^0(H_\beta)}$
					H_β	H_α	
L. Vegard	8,5	5,08	0,94	1,55	49,2	222	4,5
	20,0	5,85	1,08	1,45	41,5	174	4,2
	27	6,25	1,16	1,62	80	760	9,5
W. Wien (Abklingung)	5				15,4		
W. Wien (Intensität mit Druck)	25		1,4			60	

Wie schon bemerkt wurde, hat W. Wien[2]) λ_1^0 von seinen Abklingungsversuchen bei Spannung $V = 5000$ Volt berechnet als 15,4 cm. Die Geschwindigkeit v_d können wir als 41 Proz. der theoretischen Geschwindigkeit v_t nach der Relation $e\,V = \frac{1}{2} m v_t^2$ (Tabelle 9, S. 621) berechnen, wobei $v_d = 4,03 \cdot 10^7$ cm/sec wird. Dann aus der Relation, wo $\lambda_1^0 v_d =$ konst. $\lambda_1^0 = 43$ cm wird, die aber dreimal so groß wie der Wiensche Wert 15,4 cm ist. Allerdings sind die meisten Versuche in Stickstoff und nur zwei Abklingungsversuche in Wasserstoff und nur bei

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 73. S. 504. 1924.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 29. 1923.

einziger Spannung gemacht, so daß das Vergleichsmaterial unzureichend ist.

λ_1^0 für H_α.

Diese kann man aus Messungen von **Vegard** berechnen. Für einen Druck p sei das Verhältnis der Intensitäten J_α für H_α und J_β für H_β, ausgesandt von bewegten Atomen für gleiche Länge des Kanalstrahls, bekannt, dann wird

$$\left(\frac{J_\alpha}{J_\beta}\right)_{p\,=\,\text{konst.}} = k\,b_p\,.$$

Hier ist k eine Konstante, die nur von der Empfindlichkeit der Platte für H_α und H_β abhängt. Für Druck p_1 und p_2 wird

$$(5)\qquad \left(\frac{J_\alpha}{J_\beta}\right)_{p_1} \Big/ \left(\frac{J_\alpha}{J_\beta}\right)_{p_2} = \frac{b_{p_1}}{b_{p_2}} \qquad \text{oder} \qquad \frac{J_{\alpha, p_1}}{J_{\alpha, p_2}} = \frac{b_{p_1}}{b_{p_2}}\,\frac{J_{\beta, p_1}}{J_{\beta, p_2}}\,.$$

Für $p_1 = 0{,}1$ mm und $p_2 = 0{,}035$ mm ist nach **Vegard** $\frac{b_{p_1}}{b_{p_2}} = 1{,}28$ und unabhängig von der Spannung. Nach **Vegard** sind $\frac{J_{\beta, p_1}}{J_{\beta, p_2}}$ für Entladungsspannungen $V = 8500$, 20000 und 27000 bekannt und in der Tabelle 4 zu finden. Daraus berechnet man das Verhältnis $\frac{J_{\alpha, p_1}}{J_{\alpha, p_2}}$, woraus sich nach Formel (1) auch λ_1^0 für H_α berechnen läßt. Die so gewonnenen Werte 222, 174 und 760 cm sind auf der Tabelle 4 zu finden. Daraus sieht man, daß λ_1^0 für $V = 27000$ Volt gleich 760 cm ist, während **W. Wien**[1]) für $V = 30000$ Volt in einer neueren Arbeit einen Wert von 60 cm angibt. Wenn für das Verhältnis b_{p_1}/b_{p_2} der Wert 1,28 ungefähr richtig ist, dann wird λ_1^0 bei $V = 25000$ Volt nach meiner Messung von $\frac{J_{\beta, p_1}}{J_{\beta, p_2}}$ mit Umrechnung auf H_α mittels der Formel (5) 80[2]) cm, was für die beobachtete Kurve in der genannten Arbeit von **W. Wien** besser paßt als 60 cm.

Die Werte der freien Weglängen der Lichtemission l_2^0 für H_β und H_γ.

Um l_2^0 zu ermitteln, müssen wir die Intensitäten dem absoluten Betrag nach ermitteln durch Vergleich mit der

---

[1]) **W. Wien**, Ann. d. Phys. **76**. S. 121. 1925.

[2]) Hier ist für L_2^0 der Wert 200 cm festgestellt, während **W. Wien** rechnet mit $L_2^0 = 300$ cm, in welchem Fall $\lambda_1^0 = 71{,}5$ cm wird.

Strahlung des schwarzen Körpers. Es muß hier darauf geachtet werden, daß die Strahlung des schwarzen Körpers zwei Glasscheiben des Beobachtungsraumes durchdringt, während die der Kanalstrahlen nur durch eine Scheibe dringt. Diese Korrektion ist experimentell an einer Kombination von vier solchen identischer Glasscheiben im gleichen Winkel wie des einfallenden Lichtes des Ofens mit Lummer-Brodhunschem Photometer ermittelt und beträgt 9,06 Proz. pro Scheibe.

Die Werte für σ_β und σ_γ sind in der Tabelle 5 gegeben für $V = 21500$ Volt.

Tabelle 5.

Platte	Druck in mm	σ_β 10^7 Erg/sec	σ_γ 10^8 Erg/cm
7	0,038	0,96	2,9
8	0,045	1,59	—
12	0,045	1,12	2,9
13	0,045	1,5	2,81
	0,045	1,23	2,9

In der folgenden Tabelle 6 sind σ und ζ gegeben für verschiedene Drucke und Geschwindigkeiten für H_β und H_γ, berechnet aus den experimentellen Kurven für J_0 nach der Wienschen Formel (1), d. h. mit $p' = 0$, S. 612 und zweitens nach Formel (4), S. 601. Die Fig. 10a und b veranschaulichen die Resultate. Man sieht daraus, daß mit steigenden Geschwindigkeiten ζ die Lichtausstrahlung pro Zentimeter des Weges abnimmt, und zwar um so mehr, je höher der Druck wird.

Tabelle 6.

Linie	p 10^3 mm	$\sigma_\beta \cdot 10^8$ Erg/sec			$\zeta_\beta \cdot 10^{16}$ Erg/cm		
		6,54	7,82	$8,9 = v_d \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	6,54	7,82	$8,9 = v_d \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$
H_β	0	0	0	0	0	0	0
	1	1,1	1,3	1,3	1,7	1,7	1,5
	3	2,9	3,3	3,3	4,4	4,2	3,7
	10	7,53	7,5	7,1	11,5	9,6	8,0
	30	13,7	11,8	11,0	21,0	15,1	12,4
	100	19,2	14,8	13,5	29,4	19,0	15,2
	300	21,8	15,8	14,4	33,2	20,2	16,2
	∞	23,4	16,6	15,0	35,8	21,2	16,9

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Linie	$p\ 10^3$ mm	$\sigma_\gamma \cdot 10^9$			$\zeta_\gamma \cdot 10^{17}$		
		6,35	7,68	$8,85 = v_a \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	6,35	7,68	$8,85 = v_a \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$
H_γ	0	0	0	0	0	0	0
	1	2,3	3,2	3,2	3,6	4,2	3,6
	3	6,4	8,1	7,9	10,0	10,5	8,9
	10	16,1	17,3	15,8	25,4	22,6	17,8
	30	27,5	26,3	22,6	43,4	34,2	25,5
	100	37,1	32,0	26,7	58,5	41,7	30,2
	300	41,2	38,6	28,1	65,0	43,8	31,8
	∞	43,2	35,0	28,7	68,1	45,6	32,4

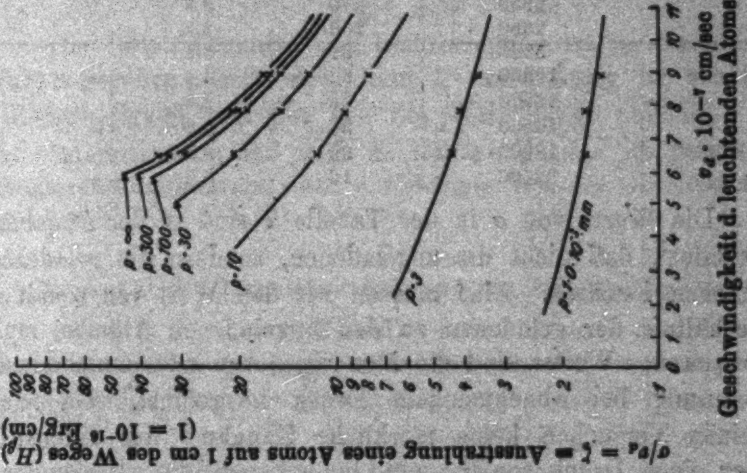


Fig. 10b.

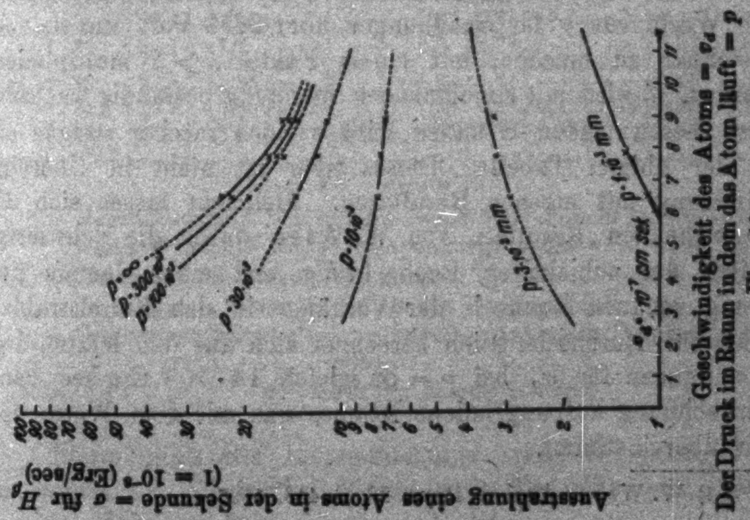


Fig. 10a.

Die Feststellung von W. Wien, daß sich σ nicht merklich mit der Spannung ändert, wird nicht bestätigt. Die Tabelle 7 gibt die Werte von σ nach W. Wien.[1])

Tabelle 7.

Werte von σ_β nach W. Wien.

Spannung V Volt	Druck $p \cdot 10^3$ mm	$\sigma_\beta \cdot 10^7$
1890	401	2,3
1900	400	3,0
2250	310	3,4
2300	300	3,2
2550	230	3,8
2650	200	2,7
5820	31	3,8
10800	60	4,4
12600	53	3,5
13500	50	5,8
13600	39	3,3
32700	16	5,6

Die Werte von σ in der Tabelle 7 sind in der Annahme berechnet, daß nicht die ungeladenen, sondern die geladenen Teilchen leuchten. Also müssen wir den Wert von σ mit w (Verhältnis der geladenen zu den ungeladenen Atomen) multiplizieren. Weiter sind die Messungen von σ für zunehmende Spannung bei abnehmendem Druck ausgeführt. Da nach meinen Versuchen keine merkliche Zunahme der Intensität über einen Druck von 0,1 mm hinaus beobachtet wird, müssen die Werte von σ für Spannungen über 2650 Volt, um sie vergleichbar zu machen, mit einem Faktor $k > 1$ multipliziert werden. k wird mit zunehmender Spannung beständig wachsen. Aus diesen beiden Gründen wird σ noch rascher steigen als in der obigen Tabelle. Dieses aber ist nicht in Übereinstimmung mit eigenen Resultaten. Vielleicht lassen sich die abweichenden Resultate von W. Wien durch die Schwierigkeiten der subjektiven Beobachtung und einer damals nur wenig genauen Kenntnis der Vorgänge in den Kanalstrahlen erklären. Durchschnittlich berechnet sich aus den letzten drei Spannungen für σ_β bei $p = \infty$ gleich $14 \cdot 10^{-8}$ Erg/sec nach Umrechnung auf ungeladene Atome, was mit dem Werte von mir übereinstimmt.

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 23. S. 415. 1907.

Tabelle 8.

Linie	Spannung V im Volt	Geschwindigkeit $v_d \cdot 10^{-7}$ cm/sec	$l_2^0 \cdot 10^{-4}$ cm
H_β	13 000	6,54	2,37
	21 500	7,82	2,29
	30 000	8,9	2,64
			2,43
H_γ	13 000	6,35	11,3
	21 500	7,68	10,0
	30 000	8,85	11,1
			10,8

Die freie Weglänge der Lichterregung ist in der obigen Tab. 8 gegeben. Man sieht, daß l_2^0 unabhängig ist von der Geschwindigkeit und nur von der Wellenlänge abhängt. Es ist bemerkenswert, daß nach E. Rüchardt L_2^0 im gesamten Wasserstoffkanalstrahl auch unabhängig von der Geschwindigkeit ist.

5. Intensität der Dopplerstreifen und die Teilchenzahlkurve.

Tabelle 9.

Linie	$V \cdot 10^{-3}$ Volt	v_t	v_m	v_1	v_2	v_d	$\frac{v_m}{v_t}$	$\frac{v_1}{v_t}$	$\frac{v_2}{v_t}$	$\frac{v_d}{v_t}$	$\frac{v_d}{2\alpha} = \lambda$
H_β	13	15,8	12,7	—	—	6,54	0,80	—	—	0,41	1,21
	21,5	20,4	15,25	—	—	7,82	0,75	—	—	0,38	1,45
	30	24,1	17,7	—	—	8,9	0,73	—	—	0,37	1,65
H_γ	13	15,8	11,25	—	—	6,35	0,71	—	—	0,40	1,16
	21,5	20,4	13,6	5,97	9,57	7,68	0,67	0,29	0,47	0,39	1,42
	30	24,1	16,2	6,4	11,25	8,85	0,77	0,27	0,47	0,37	1,64

$$2\alpha = 5\cdot 4{,}10^7$$

v_t = Geschwindigkeit der Atome nach der Formel $\frac{1}{2} m v_t^2 = e V$, worin V ist die Entladungsspannung, e das elektrische Quantum und m des Masse des Atoms.

v_m = die maximale Geschwindigkeit des Dopplereffekts.

v_1 = Geschwindigkeit des ersten Intensitätsmaxima in Dopplerstreifen.

v_2 = „ „ zweiten „ „ „

v_d = „ der Mitte der Dopplerstreifen.

Wenn man die Intensitätskurve eines Dopplerstreifens (markiert ——) in eine Teilchenzahlkurve für leuchtenden Atome (markiert -·-·-·) durch den Wert von ζ umwandelt und diese wieder (durch das Verhältnis w_h der geladenen zu den ungeladenen Atomen in homogenen Wasserstoffkanalstrahlen[1]) in eine Teilchenzahlkurve für geladene Atome (markiert ----) umwandelt, dann sieht man, daß die Kurven in ihrem Verlauf nicht ähnlich sind; und zwar daß mit steigendem Druck die ersten Maxima, nämlich der langsam sich bewegenden geladenen Atome, sowie der ungeladenen im Vergleich mit den zweiten Maxima,

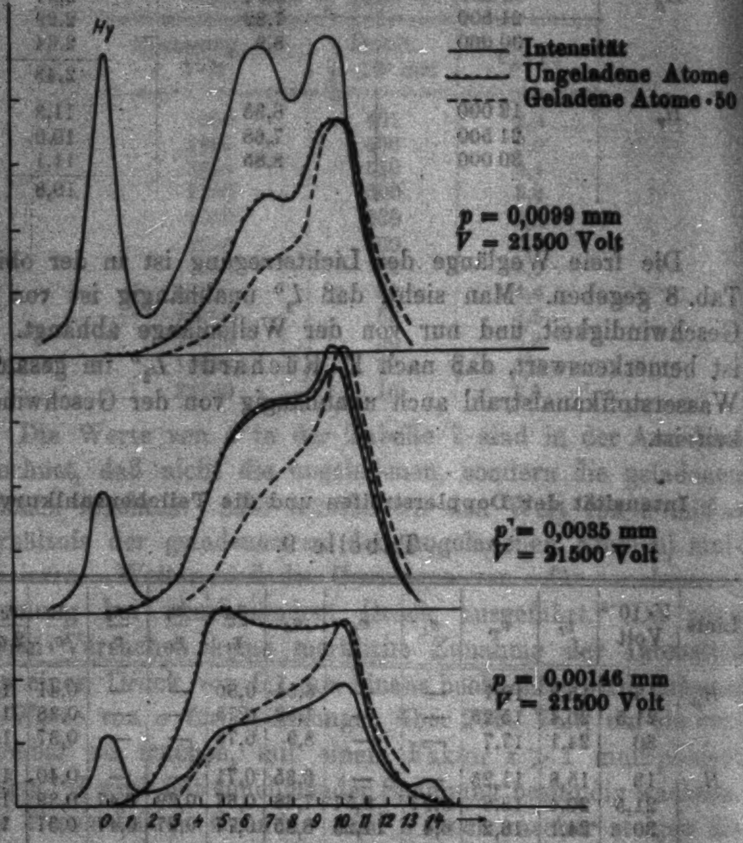


Fig. 11a. (Platte 4.)

---

[1] E. Rüchardt, a. a. O.

nämlich den der schnell sich bewegenden Atome, rasch abnimmt. Das soll heißen, daß mit steigender Verdünnung die Dissoziation der bewegten Moleküle zunimmt, in Übereinstimmung mit

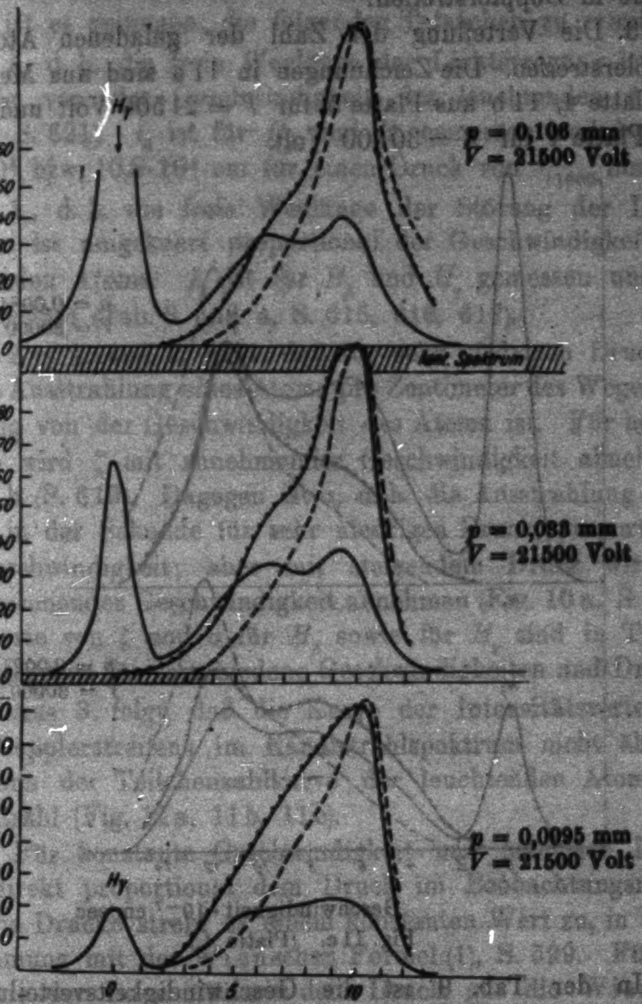


Fig. 11b. (Platte 5.)

der Zunahme der Dissoziation in Lösungen mit zunehmender Verdünnung. Es soll darauf geachtet werden, daß ζ nicht aus der Tab. 6 zu entnehmen ist, sondern aus Kurven der Tab. 1 oder aus der Formel (1 a), S. 612, mit $p' \neq 0$ berechnet werden soll. Doch ist der Unterschied nicht groß.

Die Figg. 11 a, 11 b, 11 c stellen die folgenden Kurven dar:

1. Die Intensitätsverteilung in Dopplerstreifen.

2. Die Verteilung der Zahl der neutralen leuchtenden Atome in Dopplerstreifen.

3. Die Verteilung der Zahl der geladenen Atome im Dopplerstreifen. Die Zeichnungen in 11 a sind aus Messungen in Platte 4, 11 b aus Platte 5 für $V = 21500$ Volt und in 11 c aus Platte 4 für $V = 30000$ Volt.

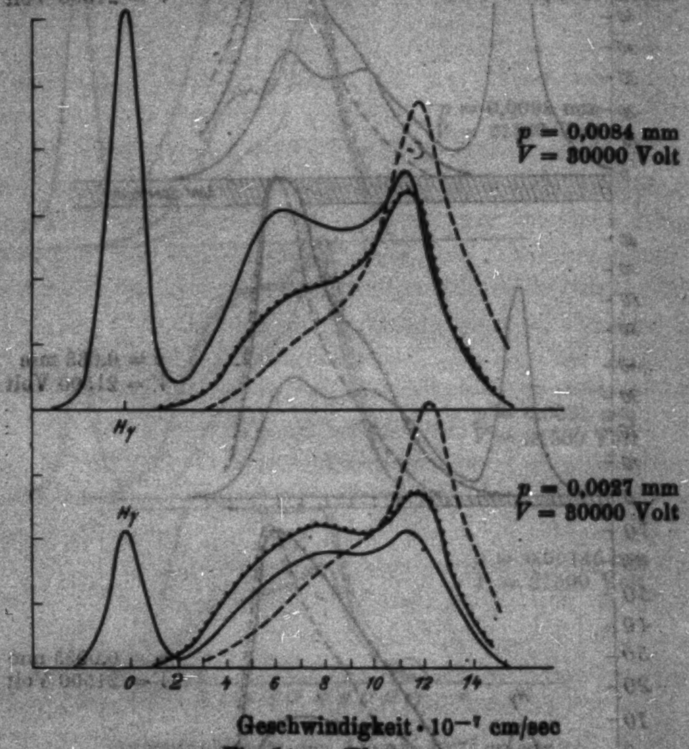


Fig. 11 c. (Platte 4.)

In der Tab. 9 ist die Geschwindigkeitsverteilung im Dopplerstreifen gegeben.

Fig. 12, Taf. V gibt einige typische Kanalstrahlspektren, gemacht mit verschiedenen Spannungen und Drucken. Über die Intensität des Lichtes ausgesandt von dem Viellinienspektrum, dem kontinuierlichen Spektrum und den Balmerlinien und ihre Druck- und Spannungsabhängigkeit wird in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

Zusammenfassung.

Aus der Untersuchung der Lichtemission der fliegenden Atome des Wasserstoffkanalstrahls in Wasserstoffatmosphäre ist es gelungen, die folgenden Tatsachen zu ermitteln:

1. l_2, d. h. die freie Weglänge der Lichterregung ist unabhängig von der Geschwindigkeit des leuchtenden Atoms (Tab. 8, S. 621). l_2 ist für H_β und H_γ gemessen und beträgt $2{,}43 \cdot 10^4$ bzw. $10{,}8 \cdot 10^4$ cm für einen Druck von $^1/_{1000}$ mm Hg.

2. λ_1, d. h. die freie Weglänge der Störung der Lichtemission ist umgekehrt proportional der Geschwindigkeit des leuchtenden Atoms. λ_1 ist für H_β und H_γ gemessen und für H_α berechnet (Tab. 3 und 4, S. 615, 616, 617).

3. Aus 1. und 2. folgt, daß für sehr niedrigen Druck, ζ, d. h. die Ausstrahlung eines Atoms pro Zentimeter des Weges, unabhängig von der Geschwindigkeit des Atoms ist. Für höhere Drucke wird ζ mit zunehmender Geschwindigkeit abnehmen, Fig. 10 b (S. 619). Dagegen ist σ, d. h. die Ausstrahlung eines Atoms in der Sekunde für sehr niedrigen Druck, proportional der Geschwindigkeit; aber mit steigendem Druck wird es mit zunehmender Geschwindigkeit abnehmen (Fig. 10 a, S. 619). Die Werte von ζ und σ für H_β sowie für H_γ sind in Tab. 6, S. 618 gegeben für verschiedene Geschwindigkeiten und Drucke.

4. Aus 3. folgt, daß die Kurve der Intensitätsverteilung eines Dopplerstreifens im Kanalstrahlspektrum nicht ähnlich sein kann der Teilchenzahlkurve der leuchtenden Atome im Kanalstrahl (Fig. 11 a, 11 b, 11 c).

5. Für konstante Geschwindigkeit und niedrigen Druck ist σ direkt proportional dem Druck im Beobachtungsraum; für hohe Drucke strebt es einem konstanten Wert zu, in Übereinstimmung mit der Wienschen Formel (1), S. 599. Für die Zunahme der Intensität mit dem Druck gilt die Wiensche Formel (1), (Fig. 8, S. 611).

6. l_2 hängt stark von der Wellenlänge ab. Für H_γ ist es 4mal so groß wie für H_β (Tab. 8, S. 621).

7. λ_1 ist dagegen ziemlich gleich für H_β wie für H_γ (für $H_\beta > H_\gamma$); aber für H_α ist es 4mal so viel wie für H_β.

8. Aus der Verteilungskurve der Zahl der leuchtenden Atome im Dopplerstreifen, kann man auf einen Einfluß des Drucks

auf die Dissoziation eines Moleküls schließen. Das Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Dissoziation in verdünnten Lösungen (S. 622).

Ich benutze diese Gelegenheit, meinen aufrichtigen Dank an Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Wien auszusprechen für seine Anregung zu dieser Arbeit, für Rat und Unterstützung während ihrer Anfertigung und für die leihweise Überlassung sowohl der Apparate des Instituts als auch seines eigenen Spektrographen, der bei den Versuchen verwendet wurde. Ich danke ebenfalls Hrn. Privatdozent Dr. E. Rüchardt für das Interesse, das er an dieser Arbeit genommen hat. Sir A. Chatterjee, der High Commissioner for India, sage ich meinen aufrichtigen Dank für ein Stipendium, das mir im Dezember 1924 erteilt wurde.

München, Physik. Inst. der Universität, Mai 1925.

(Eingegangen 24. Juni 1925.)

3. *Über Tonhöhe und Dämpfung der Schwingungen von Saiten in verschiedenen Flüssigkeiten;*

von Hans Martin.

(Jenaer Dissertation.)

Inhaltsverzeichnis: A. Einleitung und Literatur. — Versuchsanordnung. — Messung der Schwingungsamplitude der Saite. — Fehlerquellen. — B. Saitenschwingungen in Luft. — Die Resonanzkurve. — Die anharmonische Saitenschwingung. — Die Konstante γ. — Die beiden lose gekoppelten Schwingungen der Saite. — Ergebnisse für das Dekrement. — C. Saitenschwingungen in Wasser. — D. Ergebnisse für das Dekrement bei Saitenschwingungen in Flüssigkeiten. — E. Ergebnisse für das Verhältnis der Schwingungszahlen in Flüssigkeiten und in Luft. — F. Zusammenfassung.

A. Einleitung und Literatur.

Die Tonhöhe eines schwingenden Körpers wird durch das umgebende Medium beeinflußt, und zwar wird die Vertiefung des Tones um so größer, je höher das spezifische Gewicht der umgebenden Substanz ist. Die Dämpfung wird gleichfalls erhöht, wenn die Dichte und die innere Reibung der Substanz steigt.

Über die Änderung der Tonhöhe durch das umgebende Medium liegen nur wenige Arbeiten vor. **Friesach**[1]) veröffentlichte 1867 eine Arbeit: „Über den Einfluß des den Schall fortpflanzenden Mittels auf die Schwingungen eines tönenden Körpers.“ Darin zeigt er, daß die Schwingungszahlen von Saiten verschiedenen Materials, die auf einer Zither gespannt waren, einer konstanten Vertiefung unterlagen, wenn sie in Wasser eingetaucht wurden, und daß diese Tonvertiefung nur abhing vom Material der Saite; seine auf $\overline{\overline{c}}$ (1035 Schw./Sek.) in Luft abgestimmten Saiten gaben nach der natürlichen Tonleiter für die

---

1) **K. Friesach**, Wiener Ber. 56. S. 316. 1867.

G-Saite der Violine den Ton . . $\overline{\overline{\text{a}}}$,
für eine Violindarmsaite den Ton . $\overline{\overline{\text{fis}}}$
und für eine Stahlsaite den Ton . $\overline{\overline{\text{h}}}$,

oder als Verhältnis der Schwingungszahlen in Wasser und Luft ausgedrückt bzw. 0,83, 0,70 bzw. 0,94.

Außer Saiten untersuchte er noch die Vertiefung von Silber- und Goldplatten, Glasglocken und Stäben aus Eichen- und Buchenholz. Bei den Versuchen mit Holzstäben fand er das Verhältnis der Schwingungszahlen zu 0,35. Dieser Wert ist insofern bemerkenswert, weil hier der tönende Körper leichter war als die umgebende Flüssigkeit.

Auerbach[1]) fand für vier Stimmgabeln, deren Töne er durch Eintauchen in Wasser vertiefte, eine kleine Abhängigkeit des Verhältnisses von der Schwingungszahl, wie folgende Werte zeigen:

n_{Luft}	132	264	396	528
$\dfrac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Luft}}}$	0,90	0,89	0,88	0,87

Kolacek[2]) brachte Stimmgabeln in Quecksilber und käufliche Schwefelsäure ($s = 1,7$) und erhielt für das Verhältnis den Wert 0,48 bzw. 0,83.

In seiner theoretischen Arbeit: „Die Frequenzänderung schwingender Saiten und Stäbe in Flüssigkeiten und Gasen“ untersucht **A. Kalähne**[3]) den Einfluß des umgebenden Mediums auf die Tonhöhe von Saiten. Da er ungedämpfte Schwingungen voraussetzt und von der inneren Reibung der Flüssigkeit ganz absieht, kann er nur etwas über die Frequenzerniedrigung aussagen. Das für uns wichtige Ergebnis seiner umfangreichen Darlegungen ist, daß das Verhältnis der Schwingungszahlen in einer Flüssigkeit und in Luft sich berechnen läßt nach der Formel:

$$N_{Fl} = N_L\left(1 - \frac{s}{2\varrho}\right).$$

Das Verhältnis ist also nur abhängig von dem Verhältnis des spezifischen Gewichtes der Flüssigkeit (s) und dem der Saite (ϱ).

---

1) **F. Auerbach**, Wied. Ann. 3. S. 157. 1878.
2) **F. Kolacek**, Wied. Ann. 7. S. 23. 1879.
3) **A. Kalähne**, Ann. d. Phys. 46. S. 1. 1915.

Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, die Änderung der Tonhöhe und Dämpfung von Saiten beim Eintauchen in Wasser und andere Flüssigkeiten zu bestimmen. Beides wurde durch Aufnahme von Resonanzkurven gemessen, wobei zur Erzeugung der periodischen Kraft nach vergeblichen Versuchen mit Saiten- und Stimmgabelunterbrecher ein Röhrensender diente, dessen Schwingungszahl in bequemer Weise geändert werden kann. Dabei zeigte es sich, daß die Saitenschwingungen in Luft sehr viel komplizierter sind als man bisher annahm, so daß diese Schwingungen in Luft zunächst eingehend untersucht werden mußten, ehe an die eigentliche Aufgabe, die Wirkung von umgebenden Flüssigkeiten zu studieren, herangegangen werden konnte.

Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung (Fig. 1) bestand aus einem Schwingungskreis, dessen Strom die Spulen eines Dauermagneten durchfloß. Dadurch konnte eine Saite, die auf einem Doppel-T-Träger ausgespannt war, in Schwingung versetzt werden.

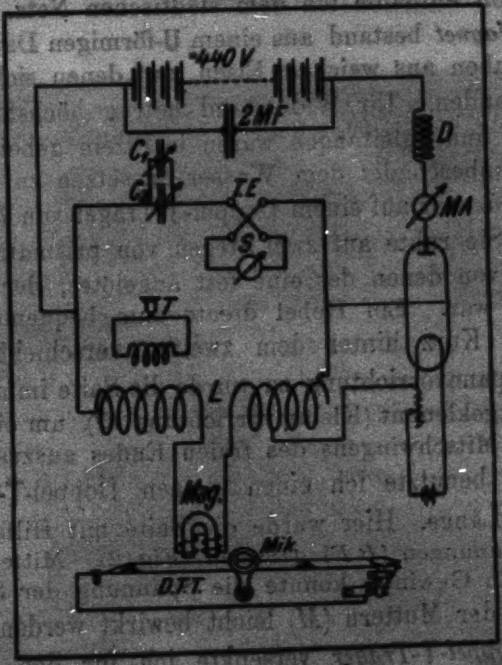


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Die Amplitude der Saitenschwingung wurde mit einem Mikroskop beobachtet und gemessen.

Der *Schwingungskreis* mit variabler Frequenz setzte sich zusammen aus einer achtspuligen Selbstinduktion L von zusammen $1{,}7 \cdot 10^9$ cm, einer Kapazität C_1 von Schottschen Glaskondensatoren zwischen 2000 und 200000 cm, einer Kapazität C_2 bestehend aus acht Drehkondensatoren von je 50—1300 cm, einer Telefunkensenderöhre Type *R W* 50, einer Drosselspule D, einem Milliamperemeter *M A* und einem Thermoelement *T E* mit Spiegelgalvanometer G. Da Ströme bis 150 Milliampere in Frage kamen, bestand das Thermoelement aus einem Eisendraht von 0,05 mm Durchmesser und einem Manganindraht von 0,07 mm Durchmesser. Hintereinander geschaltet mit der veränderlichen Selbstinduktion war der Magnet (*Mag*). Lose gekoppelt mit dem Schwingungskreis war der aperiodische Telephonkreis (*T*). Die Anodenspannung von 440 Volt entnahm ich dem städtischen Netz.

Der *Magnet* bestand aus einem U-förmigen Dauermagneten mit Polschuhen aus weichem Eisen, auf denen sich die Drahtspulen befanden. Ihr Widerstand betrug höchstens 10 Ohm. Die Spulen und Zuleitungen waren in Pizein gebettet, um den Magneten unbeschadet dem Wasser aussetzen zu können.

Die *Saite* war auf einem Doppel-T-Träger von 75 cm Länge gespannt. Sie ruhte auf zwei Stegen von prismatischem Stahl (*St* Fig. 3), von denen der eine fest angelötet, der andere anschraubbar war. Ein Hebel diente zum bequemen Spannen der Saite. Kurz hinter dem zweiten verschiebbaren Stege nach der Spannvorrichtung zu wurde die Saite immer noch besonders festgeklemmt (Klemmvorrichtung *Kl*), um einen Einfluß infolge des Mitschwingens des freien Endes auszuschalten.

Ferner benutzte ich einen kleinen Doppel-T-Träger von nur 27 cm Länge. Hier wurde die Saite mit Hilfe von Bohrfuttereinspannungen (*B F*) gehalten (Fig. 2). Mittels der aufgeschnittenen Gewinde konnte die Spannung der Saite durch Verstellung der Muttern (*M*) leicht bewirkt werden.

Die *Doppel-T-Träger* versenkte ich für den Versuch in Wasser in passende Zinkwannen. Diese wurden immer so hoch mit luftarmem Wasser gefüllt, bis der Wasserspiegel etwa 1 cm über der Saite stand.

Fig. 2.

Fig. 3.

Zur Beobachtung wurden die Schienen wagerecht gelegt (Fig. 3). Auf dem Boden der Wanne wurde eine kleine Beleuchtungsbirne B angebracht, um die zur Erzeugung von möglicht diffusem Lichte ein Tuchläppchen gebunden war.

Das *Mikroskop* konnte direkt an dem Doppel-T-Träger befestigt werden (Fig. 3). Okularmikrometer ließen bei verschiedenen Vergrößerungen den Ausschlag der Saite leicht ermitteln.

Zur Eichung des Schwingungskreises wurde die Thomsonsche Formel benutzt. Stimmgabeln dienten als Vergleichstöne für den Ton im Telephon (T).

Um für die Dauer einer Messung die Stromamplitude konstant zu halten, wurde der sich durch Einschalten anderer Kapazitäten oder durch Schwankung der Anodenspannung etwa wenig verändernde Ausschlag des Galvanometers zwischen jeder Amplitudenmessung kontrolliert und gegebenenfalls durch eine kleine Änderung des Heizstromes auf demselben Wert gehalten.

Messung der Schwingungsamplitude der Saite.

Es wurde jedesmal der Durchmesser der Saite in Ruhe bestimmt und möge a Skalenteile des betreffenden Okularmikrometers betragen (Fig. 4). Schwingt dann die Saite, so

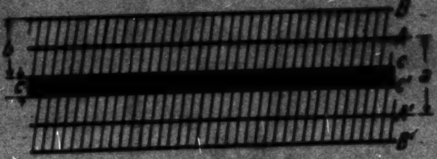


Fig. 4.

hebt sich der Teil scharf ab und erscheint als schwarzer Strich, der sich bei der Schwingung überlagert. Er möge als Kernschatten bezeichnet werden. Als Halbschatten (Fig. 4) bildet sich die doppelte Amplitude aus. Bezeichnen wir den Durchmesser des Kernschattens mit c, dann berechnet sich die Schwingungsweite der Saite zu:

$$A = \frac{b}{2} = \frac{a - c}{2}.$$

Aufnahme der Resonanzkurve.

Nach dem bekannten Bjerknesschen Verfahren sollte die Resonanzkurve der schwingenden Saite aufgenommen und daraus das Dekrement bestimmt werden. Es galt also die Abhängigkeit des Ausschlages der Saite von der aufgeprägten Frequenz zu ermitteln. Bei normalem Verlaufe der Resonanzkurve ließ sich aus der Stelle des Maximums der Amplitude die zugehörige Eigenfrequenz ohne weiteres feststellen. Das folgende Protokoll gibt ein Beispiel einer Resonanzkurvenaufnahme.

Protokoll vom 17. Juli 1924.

Kleine Schiene: Stahldraht Durchmesser 0,5 mm. Saitenlänge 9,8 cm.

Abstand des Magneten 1 mm. Selbstinduktion 3 Spulen.
Rückkopplung 2 „
Eigenschwingung in Luft bei 62900 cm Kapazität.
Eichung: 1024 Schw./Sek. bei 93000 cm „
Daraus Ton der Saite in Luft N = 1245 Schw./Sek.
Temperatur des Wassers 20,7° C.
Durchmesser *a* der Saite 54,4 Skalenteile (1 Skt. = $^1/_{108}$ mm).
Ausschlag des Spiegelgalvanometers 45 Skalenteile.

Kap.	Durchmesser	*c*	*b*		$b_{max} = 10$	
67400	82,4—135,0	82,2—134,8	1,8	1,8	1,9	1,9
68700	82,3—134,8	82,2—134,3	2,4	2,3	2,6	2,5
70000	83,3—134,2	83,1—133,8	3,5	3,7	3,8	4,0
70650	83,8—133,6	83,6—133,3	4,6	4,7	5,0	5,1
71300	84,7—132,8	84,3—132,4	6,3	6,3	6,8	6,8
71950	85,6—131,7	85,3—131,4	8,3	8,3	9,0	9,0
72600	86,1—131,3	85,9—131,0	9,2	9,3	10,1	9,9
73250	85,3—131,9	85,3—131,8	7,8	7,9	8,4	8,5
73900	84,3—132,3	84,3—132,7	5,9	6,0	6,4	6,5
74600	83,7—133,4	83,7—133,3	4,8	4,7	5,2	5,1
75200	83,2—133,9	83,2—133,8	3,7	3,8	4,1	4,2
76500	82,7—134,4	82,7—134,4	2,7	2,7	2,9	2,9
78100	82,3—134,8		1,8		1,9	

Die Werte für die Ausschläge wurden einmal bei fallender und dann bei steigender Frequenz ermittelt. Aus der Fig. 5 ergibt sich für die Resonanzkapazität die Kapazität von 72500 cm. Die Eichung mit der Stimmgabel von 1024 Schw./Sek. ergab bei der benutzten Heizung für diesen Ton die Kapazität von 92600 cm oder den Ton 1158 Schw./Sek.

Das Verhältnis der Schwingungszahlen berechnet sich somit zu $V = \frac{1158}{1245} = 0{,}930$.

Zur Bestimmung des Dekrementes aus der Resonanzkurve wurde die gleiche Formel benutzt, wie sie bei elektrischen Schwingungskreisen Verwendung findet:

$$\vartheta = \frac{\pi \cdot (C' - C'')}{2\, C_r \sqrt{\left(\frac{A_r}{A}\right)^2 - 1}}.$$

Statt der Stromamplitude traten in unserem Falle die Ausschläge der Saite (A_r und A).

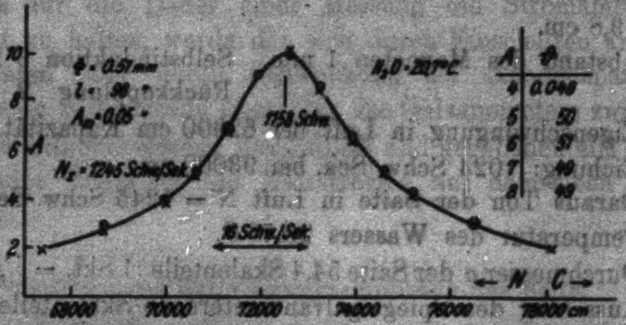


Fig. 5.

Zur Vereinfachung der Auswertung wurde der doppelte maximale Ausschlag der Saite b immer gleich 10 gesetzt und ϑ für die Ordinatenwerte 4—8 berechnet. Die Abweichung der Werte für die einzelnen Punkte einer Resonanzkurve betrugen einige Prozent. Durch Auswertung von 4—5 Punkten einer Resonanzkurve ließ sich ein mittlerer Fehler von 1 bis 2 Proz. erreichen.

Fehlerquellen.

Sowohl in Luft wie in Wasser wurden die Doppel-T-Träger immer auf Filz gelegt, um eine Übertragung der Schwingungen und damit irgendwelche Resonanzeffekte zu verhüten.

Bei allen Versuchen wurde eine Verdrillung der Saite nach Möglichkeit verhindert.

Stören, ja vollkommen fälschen, konnten kleine Luftbläschen eine Dekrementsbestimmung, falls sie sich in größerer Anzahl an die Saite ansetzten und dadurch den Auftrieb veränderten. Da in gewöhnlichem Leitungswasser schon nach ganz kurzer Zeit sich die Saite mit zahllosen Bläschen bedeckt, wurde das zu benutzende Wasser nach und nach in einer großen Flasche mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe luftarm gemacht. Während eines Versuches wurden die etwa anhaftenden Luftblasen mit einem Haarpinsel dauernd entfernt.

B. Saitenschwingungen in Luft.

Die Resonanzkurve von Saitenschwingungen.

Als ich versuchte, die Resonanzkurve schwingender Saiten in Luft zu bestimmen, zeigten sich sehr erhebliche Schwierigkeiten, die nach längerer Untersuchung auf folgende Gründe zurückgeführt wurden:

a) Die Tonhöhe der Saiten hängt von der Amplitude ab, infolgedessen treten anharmonische Schwingungen ein.

b) Die Saiten besitzen nicht eine Grundschwingung, sondern stets zwei nahe beieinander liegende Schwingungen, die miteinander lose gekoppelt sind.

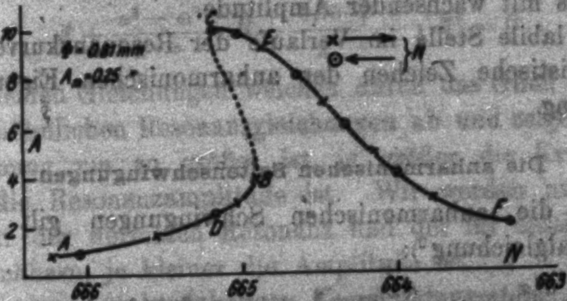


Fig. 6. Resonanzkurve einer schwingenden Saite in Luft.

Alle Resonanzkurven zeigen mehr oder weniger den Verlauf, wie ihn sehr ausgeprägt Fig. 6 darstellt. Beobachtet man den Ausschlag in Abhängigkeit von der aufgeprägten Frequenz, so hat man folgendes zu unterscheiden: Verkleinert man langsam die Frequenz, so kommt man von *A* bis *B*. Hier schaukelt sich bei nur ganz geringer weiterer Vertiefung der Ausschlag hoch, um bei *E* wieder einen festen Wert anzunehmen. Von *E* nach *F* ist der Verlauf wieder stetig, wenn man die aufgeprägte Frequenz weiter verringert. Im umgekehrten Falle, bei steigender Frequenz, fällt der Ausschlag der Saite nach Überschreitung des Punktes C momentan ab, um bei D, bei dem regelrechten Werte, stehen zu bleiben und dem ursprünglichen Verlaufe zu folgen. Das Kurvenstück zwischen B und C läßt sich experimentell also nicht verwirklichen.

Hartmann-Kämpf[1]) bekam bei seinen Dekrementsuntersuchungen von Stimmgabeln auch keine regelmäßigen Resonanzkurven. Er hat gezeigt, daß bei Stimmgabelschwingungen der Eigenton mit wachsendem Ausschlage etwas tiefer wird. Das zeigt auch die Resonanzkurve in Fig. 7, die ich mit einer Kohlschen Stimmgabel (512 Schw.-Sek.) aufgenommen habe; nur liegt hier die labile Stelle im Gegensatz zu den Saitenschwingungen nach der Seite der tieferen Schwingung, entsprechend dem Tieferwerden des Tones mit wachsender Amplitude.

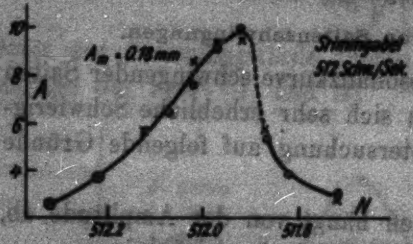


Fig. 7. Resonanzkurve der Schwingungen einer Stimmgabel.

Die labile Stelle im Verlaufe der Resonanzkurve ist das charakteristische Zeichen der anharmonischen Eigenart der Schwingung.

Die anharmonischen Saitenschwingungen.

Für die anharmonischen Schwingungen gilt folgende Differentialgleichung[2]):

$$\frac{d^2 x}{d t^2} + \chi \cdot \frac{d x}{d t} + \alpha^2 \cdot x - \gamma \cdot x^3 = k \cdot \sin \omega t; \tag{1}$$

darin bedeutet:

k = Maximalintensität der wirkenden Kraft des Erregermagneten auf die Masseneinheit,

χ = Dämpfungsfaktor der schwingenden Saite,

α = Kreiseigenfrequenz der schwingenden Saite,

---

[1]) R. Hartmann-Kempf, Diss. Würzburg 1902.

[2]) G. Duffing, Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz, Braunschweig 1918.

V. Appleton, On the Anomalous Behaviour of a Vibration, Phil. Mag. 47. S. 609. 1924.

γ = Konstante, deren Wert noch diskutiert werden soll,
x = Amplitude der erzwungenen Saitenschwingung,
ω = Kreisfrequenz des erregenden Schwingungskreises.

Die Gleichung (1) läßt sich nicht streng lösen, und wir setzen als angenäherte Lösung:

$$x = A \cdot \sin \omega t + B \cdot \cos \omega t, \tag{2}$$

wofür wir auch

$$x = C \cdot \sin(\omega t - \varepsilon) \tag{3}$$

schreiben können. C ist dann bestimmt durch:

$$C = \sqrt{A^2 + B^2}. \tag{4}$$

Da wir vorderhand nur stationäre Bedingungen ins Auge fassen, sind darin A und B bzw. C Konstanten, die nur noch von ω abhängen, d. h. zu jedem ω gehört ein ganz bestimmter Wert von C. Als Bestimmungsgleichungen für A und B bekommt man:

$$k \cdot B + \chi \cdot \omega (A^2 + B^2) = 0 \tag{5}$$

und

$$A + \frac{\alpha^2 - \omega^2}{\chi \cdot \omega} \cdot B + \frac{0{,}75 \cdot \gamma \cdot k}{\chi^2 \cdot \omega^2} \cdot B^2 = 0. \tag{6}$$

Diese beiden Gleichungen weichen durch das Glied mit γ von den gewöhnlichen Resonanzgleichungen ab und zeigen, daß die Abweichung um so größer ist, je größer die Kraft k und damit die Resonanzamplitude ist. Wir werden uns also um so mehr der normalen Resonanz und der ihr entsprechenden Kurve nähern, je kleiner die Amplitude ist.

In einem rechtwinkeligen Koordinatensystem A, B stellt Gleichung (5) einen Kreis, und Gleichung (6) eine Parabel dar. Für ein bestimmtes ω gibt die Entfernung des Schnittpunktes zwischen Kreis und Parabel vom Koordinatenanfangspunkte den gesuchten Amplitudenwert zu C.

Beispiel für die Konstruktion einer Resonanzkurve der anharmonischen Schwingungen.

Die Resonanzkurven von Saitenschwingungen in Luft zeigen, daß sich der Resonanzvorgang nur in einem sehr kleinen Gebiet der veränderten aufgeprägten Frequenz abspielt. In den Formeln:

$$A^2 + B^2 + \frac{k}{2\pi\chi N}\cdot B = 0, \tag{5a}$$

$$A + \frac{4\pi\Delta N}{\chi} + \frac{0{,}75\cdot\gamma\cdot k}{\chi^2\cdot 4\pi^2\cdot N^2}\cdot B^2 = 0, \tag{6a}$$

in denen N die Frequenz der aufgeprägten Schwingungszahl bedeutet und γ, χ, k Konstanten sind, nehmen wir deshalb N als Konstante an und setzen es gleich der Resonanzfrequenz für kleine Amplituden. Betrachten wir die Fig. 6, so sehen wir, daß sich der gesamte Vorgang bei einer Änderung der Schwingungszahl um $^1/_2$ Proz. abspielt. Um die Konstanten γ, χ und k zu bestimmen, können wir einmal mehrere Punkte der experimentellen Resonanzkurve zur Auswertung heranziehen. Andererseits können wir für kleine Amplituden noch harmonische Schwingungen voraussetzen und nach der gewöhnlichen Weise ϑ und damit χ berechnen. Jeder Punkt der experimentell ermittelten Resonanzkurve gibt uns dann einen Wert für γ. Die Konstante k ist dadurch festgelegt, daß wir den maximalen Ausschlag der Saite wie immer für die Konstruktion gleich 10 setzen. Er beträgt in Wirklichkeit im vorliegenden Falle 0,025 cm. Die Resonanzfrequenz für kleine Amplituden in Fig. 6 ist $N = 664{,}3$ Schw./Sek. Für kleine Ausschläge ergibt sich aus Fig. 6 das Dekrement zu 0,0019, wodurch χ den Wert 2,5 erhält. Als Mittelwert für γ wurde der Wert $\gamma = -500$ gefunden.

Unter Benutzung der Werte für $\gamma = -500$, $\chi = 2{,}5$ und und $k = 104300$ erhalten wir für die Gleichungen (5a) und (6a):

$$A^2 + B^2 + 10B = 0, \tag{5b}$$

$$A + 5\cdot\Delta N\cdot B - 0{,}36B^2 = 0. \tag{6b}$$

Darin bedeutet ΔN die Abweichung von der Resonanzfrequenz 664,3 Schw./Sek.

In Fig. 8 ist die mit Hilfe der Formeln (5b) und (6b) konstruierte Resonanzkurve gezeichnet. Die experimentell gefundenen Werte aus Fig. 6 sind in Fig. 8 mit eingetragen und stimmen mit den theoretischen Werten bis auf die Werte in der Spitze der Resonanzkurve gut überein. Die punktierte regelmäßige Resonanzkurve ist konstruiert unter der Annahme, daß $\gamma = 0$ ist. Fig. 8 zeigt, daß für kleine Amplituden rechts und links von der maximalen Resonanz die Resonanzkurven der rein harmonischen Schwingungen ($\gamma = 0$) und der anharmonischen Schwingungen übereinstimmen.

Was nun die Labilität einiger Punkte betrifft, so lassen sich diese durch weitere Betrachtungen finden. Vollständig durchgeführt ist dies in der erwähnten Arbeit von Appleton. Man setzt in dem Ansatz (2):

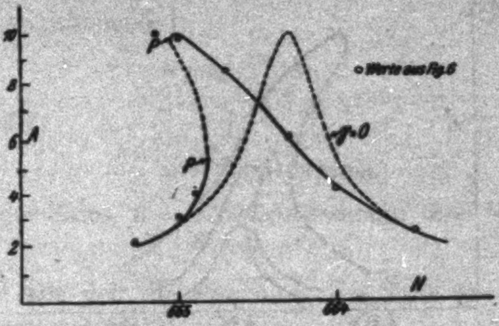


Fig. 8.

$$x = A \sin \omega t + B \cos \omega t$$

A und B nicht mehr als Konstanten an, sondern betrachtet sie als Funktionen der Zeit. Dann faßt man kleine Änderungen ΔA und ΔB ins Auge. Durch die Ansätze:

$$\Delta A = C' \cdot e^{mt}$$

und $\Delta B = C'' \cdot e^{mt}$

erhält man bestimmte Gleichungen für m. Unter Berücksichtigung, daß nur negatives m stabile Werte der Amplitude ergeben kann, lassen sich diese finden. Man kann so für verschiedene maximale Ausschläge die Grenzgebiete bestimmen, in denen die Ausschläge stabil bzw. instabil sind. Die Fig. 9 ist der Arbeit von Appleton entnommen, und das schraffierte

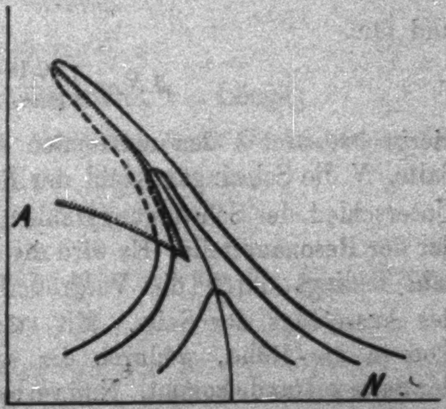


Fig. 9. Theoretische Resonanzkurven.

Gebiet ist das der instabilen Punkte. In Fig. 8 liegt dieses zwischen den Punkten P und P'. Fig. 10 zeigt entsprechend Fig. 9 drei Resonanzkurven, wie ich sie experimentell aufgenommen habe.

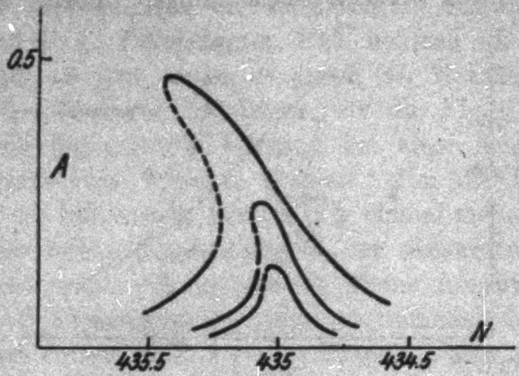


Fig. 10.

Die Konstante γ.

Wir gehen aus von den Gleichungen (5a) und (6a). Im Falle des maximalen Ausschlages wird A gleich 0 und damit B gleich C. Wir erhalten dann für:

$$\gamma = \frac{8\pi^2 \cdot N \cdot \Delta N}{0{,}75 \cdot h^2} \quad \text{(a)}$$

und für:

$$\Delta N = \frac{\gamma \cdot 0{,}75 \cdot h^2}{8\pi^2 \cdot N};$$

hierin bedeutet h den maximalen Ausschlag in der Mitte der Saite, N die Schwingungszahl der Resonanzstelle und ΔN den Unterschied der Schwingungszahlen für kleine Ausschläge und der der Resonanzstelle. Es wird die Änderung der Schwingungszahl bedingt durch die Vergrößerung der Spannung infolge des Ausschlags der Saite. Mit stärkerer Spannung geht der Ton in die Höhe, wodurch die veränderliche Eigenfrequenz der Saite zustande kommt. Nun verhalten sich zwei Schwingungszahlen N_1 und N_2 wie die Wurzeln aus den zugehörigen Spannungen P_1 und P_2. Dann ist:

$$\frac{N_2}{N_1} = \sqrt{\frac{P_2}{P_1}},$$

wobei:

$$N_2 > N_1, \quad P_2 = P_1 + P^x, \quad N_1 - N_2 = -\Delta N$$

sei.

$$\frac{N_2}{N_1} = \sqrt{1 + \frac{P^x}{P_1}} \sim 1 + \frac{1}{2}\,\frac{P^x}{P_1}; \qquad -\frac{\Delta N}{N_1} = \frac{1}{2}\,\frac{P^x}{P_1}.$$

Für die zusätzliche Spannung P^x erhalten wir aus der Formel für den Elastizitätsmodul:

$$E = \frac{P^x \cdot l}{\lambda \cdot q}.$$

Die Beziehung:

$$\frac{P^x}{q} = \frac{E \cdot \lambda}{l}\ \text{Dyn/qcm}.$$

(l = Länge der Saite, E = Elastizitätsmodul, λ = Verlängerung durch P^x.)

Desgleichen läßt sich die Spannung der Saite aus der Formel für die Schwingungszahl:

$$N = \frac{1}{2l}\sqrt{\frac{9{,}81\,P}{p}}$$

berechnen und ergibt:

$$\frac{P}{q} = 4\,s\,l^2\,N^2\ \text{Dyn/qcm}.$$

(s = Dichte, l = Länge.)

Im idealen Falle stellt eine schwingende Saite eine Sinuslinie dar von der Form:

$$y = h \cdot \sin \frac{\pi}{l}\,x.$$

(h = maximale Amplitude, l = Länge.)

Daraus ergibt sich für den Ausschlag h die Verlängerung der Saite in erster Annäherung:

$$\lambda = \frac{h^2 \cdot \pi^2}{4l};$$

unter Benutzung der Formeln erhalten wir für die Differenz der Schwingungszahlen:

$$-\Delta N = \frac{E \cdot \pi^2 \cdot h^2}{32 \cdot s \cdot l^4 \cdot N}$$

und somit für γ:

$$\gamma = -\frac{E \cdot \pi^4}{3 \cdot s \cdot l^4}\ \text{(b)}.$$

Hieraus sehen wir, daß die Konstante γ in erster Annäherung unabhängig vom Radius, von der Spannung und Schwingungszahl der Saite ist. Daß γ tatsächlich eine Konstante für eine bestimmte Saitenlänge beim gleichen Material ist, zeigt folgende Tabelle:

Durchmesser in cm	N	$\Delta N_{\text{beob.}}$	$h_{\text{beob.}}$ in cm	$\gamma = \frac{\Delta N \cdot N \cdot 8\pi^2}{0{,}75 \cdot h^2}$
0,031	481	$-1{,}1$	0,037	$-4{,}4 \cdot 10^7$
0,031	481	$-0{,}51$	0,027	$-3{,}6 \cdot 10^7$
0,031	481	$-0{,}1$	0,012	$-3{,}6 \cdot 10^7$
0,031	389	$-2{,}28$	0,050	$-3{,}8 \cdot 10^7$
0,031	389	$-0{,}60$	0,028	$-3{,}2 \cdot 10^7$
0,051	707	$-1{,}4$	0,055	$-3{,}5 \cdot 10^7$
0,051	707	$-0{,}38$	0,027	$-3{,}8 \cdot 10^7$
0,030	814	$-0{,}89$	0,040	$-4{,}8 \cdot 10^7$
0,030	662	$-0{,}52$	0,026	$-5{,}4 \cdot 10^7$

Die Länge der Stahlsaiten betrug in jedem Falle 40 cm und es wurde immer die erste Oberschwingung erregt. Trotzdem drei Saiten von verschiedenem Querschnitt benutzt wurden und die Bestimmung von ΔN, besonders bei dünnen Saiten infolge der Doppelschwingung der Saite, die im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, sehr erschwert werden kann, ist eine für die vorliegenden Verhältnisse zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert nach Formel (b):

$$\gamma = -\frac{2000 \cdot 10^9 \cdot \pi^4}{3 \cdot 7{,}8 \cdot 20^4} = -5{,}3 \cdot 10^7$$

vorhanden. Dabei ist der Elastizitätsmodul mit $2000 \cdot 10^9$ und die Dichte der Saite mit 7,8 eingesetzt.

Die beiden lose gekoppelten Schwingungen der Saite.

Zupft man eine gespannte Saite in Luft an, so hört man in der Regel keinen einfachen Ton, sondern man hört Schwebungen. Die Anzahl dieser Schwebungen ist abhängig von der Art der Auflage bzw. Einspannung, von der Dicke, von der Spannung und vom Material der Saite. Beobachtet man die Abnahme des Ausschlages einer angezupften Saite, so bemerkt man, daß die Amplitude nicht gleichmäßig abnimmt, sondern daß ihre Abnahme etwa in der Art verläuft, wie es die Skizze in Fig. 11 zeigt.

Es stimmt die zeitliche Entfernung zweier Maxima mit der Dauer einer Schwebung überein. Sieht man sich den

Verlauf der Abnahme in zwei senkrecht zueinander stehenden Mikroskopen an, so sieht man in beiden das gleiche Bild. Daß nicht allein die Auflage der Saite auf Stege — die Schwebungen lassen sich im übrigen auch an anderen Musikinstrumenten, Klavier, Geige und Gitarre nachweisen — verantwortlich zu machen ist, zeigt der Umstand, daß auch bei Bohrfuttereinspannung, wo die Saite symmetrisch an vier Stellen gefaßt wird, die beiden Schwingungen vorhanden sind. Die Saite schwingt also mit zwei Schwingungen, deren Frequenzen um die Anzahl der Schwebungen verschieden sind, und die Energie wandert infolge einer bestehenden Kopplung bei freiem Abklingen zwischen den beiden Schwingungen hin und her.

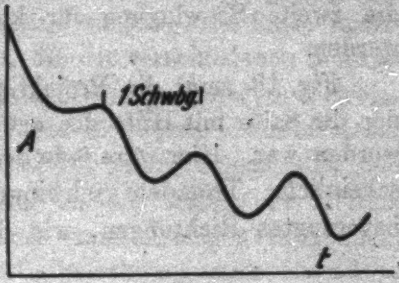


Fig. 11.

Wenn es sich um die Feststellung der Doppelschwingung handelte, wurde immer mit zwei Mikroskopen beobachtet. Fig. 12 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung.

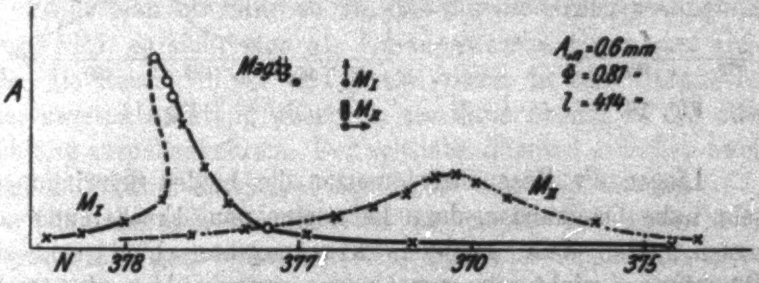


Fig. 12.

Mit dem Mikroskop *M* I wurde die Schwingung senkrecht zu den Stegkanten verfolgt und ergab das Bild der schwach gedämpften Schwingung. Die strichpunktierte Linie zeigt den Verlauf der Schwingungsamplitude in der Stegebene, wie er sich mit dem Mikroskop *M* II feststellen ließ. Der Magnet befand sich etwas seitwärts von der Saite, wie das in Fig. 12 angedeutet ist. Die Anzahl der in Luft mit Hilfe einer Stoppuhr pro Sekunde gezählten Schwebungen betrug 1,6. Dieselbe Zahl ergibt sich aus Fig. 12, wenn man den Unterschied der Schwingungszahlen für kleine Amplituden ins Auge faßt. Wurde der Magnet nun so gestellt, daß er die schwach gedämpfte Schwingung genau senkrecht erregte, so konnte die zweite Schwingung für kleine Amplituden ausgeschaltet werden.

Fig. 13 zeigt die Projektion einer Saitenschwingung, bei der die Saite mit Hilfe des erwähnten Bohrfutters eingespannt worden war. Hier wäre jede Schwingungsrichtung gleich wahrscheinlich. Trotzdem schwingt die Saite auch hier in zwei bevorzugten Richtungen, wie das aus Fig. 13 zu ersehen ist.

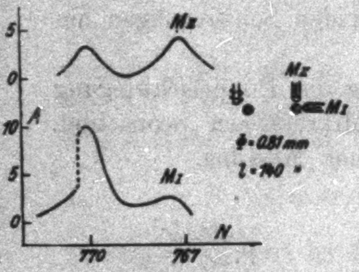


Fig. 13.

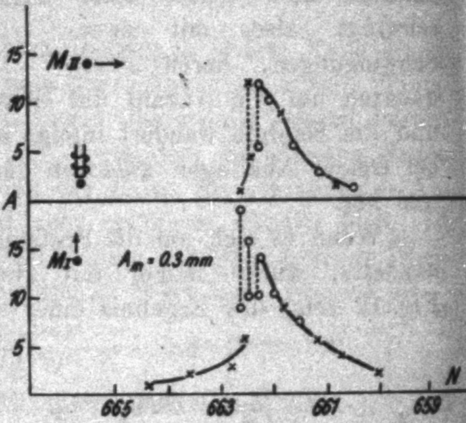


Fig. 14.

Liegen die Resonanzfrequenzen der beiden Schwingungen sehr nahe beieinander, dann kann eine neue Erscheinung auftreten. Bei dem geringen Frequenzunterschied sind die Dämpfungen nicht sehr verschieden, und wir haben eine starke Abhängigkeit der Amplitude von der aufgeprägten Frequenz. Auch verändert sich mit dem Ausschlag die Eigenfrequenz für jede Schwingung etwas. Die bestehende Kopplung bringt es dann mit sich, daß die Amplituden in einem kleinen Gebiete der Resonanzkurven keine stationären Werte annehmen, sondern zwischen ganz bestimmten Werten hin und her pendeln.

In Fig. 14 habe ich die entsprechenden Werte, die ich nacheinander mit den beiden Mikroskopen beobachtet habe, verbunden, und wir sehen, daß das Unstetigkeitsgebiet zwischen 662,2 und 662,7 Schw./Sek. liegt.

Wie aus den Darlegungen und Kurven dieses Abschnittes hervorgeht, haben wir es bei einer Saitenschwingung in Luft neben der anharmonischen Eigenart der Schwingung noch mit einem zweiten verwickelten Vorgang zu tun. Die Saite unterliegt von sich aus zwei Kräften, die die verschiedenen Schwingungszahlen der beiden miteinander lose gekoppelten Schwingungen veranlassen. Um noch über die Form (Gerade, Kreis) der erzwungenen Schwingung und vor allen Dingen über den Übergang von einer Schwingung in die andere bei freiem Abklingen und fremder Erregung etwas aussagen zu können, versuchte ich den Verlauf der Saitenschwingungen irgendwie sichtbar zu machen und gelangte zu folgender Versuchsanordnung: Auf der Saite wird ein ganz kleines Glassplitterchen mit Hilfe von etwas Pizein angekittet. Beleuchtet man dieses Splitterchen mit einer kleinen Lampe und Lupe, so läßt sich die Stellung von Lampe und Lupe immer so wählen, daß man in einem schräg von oben von der Saite auf das Splitterchen eingestellten Mikroskope einen oder mehrere scharfe, hell leuchtende Punkte erblickt. Und diese Punkte geben uns ein Bild von der charakteristischen Schwingungsform der Saite.

Zupft man die Saite so an, daß nur die Grundschwingung erregt wird, so sieht man als Lissajoussche Figur eine Gerade, die durch Ellipse und Kreis wieder in eine Gerade in einer zweiten Richtung übergeht, um dann ebenso in die alte Richtung zurückzukehren. Der zeitliche Abstand zwischen zwei gleichen Figuren entspricht der Dauer einer Schwebung.

Wird dagegen die Saite so angezupft, daß auch noch Oberschwingungen vorhanden sind, dann sieht man ganz charakteristische Ausbuchtungen der Schwingungsfigur um diese herumwandern. Dieser Effekt zeigt sich bei einer dünnen Saite besser als bei einer dicken.

Der in Fig. 12 dargestellte Fall gibt für die beiden Resonanzstellen als Schwingungsfiguren Gerade, da die Eigenfrequenzen sehr weit auseinander liegen, während die Saite in Fig. 13 in zwei Ellipsen mit verschiedenen Hauptachsenrichtungen schwingt. Beim Pendeln der Schwingungen wandert eine Ellipse zwischen zwei Stellungen hin und her.

Was die Verschiedenheit der Dämpfung anbetrifft, so läßt sich das Dekrement nur messen, wenn die beiden Schwingungen sich nicht mehr merklich gegenseitig beeinflussen. Die Dekremente der in Fig. 13 dargestellten Resonanzkurven verhalten sich wie 1 : 6; und es ist das auch das größte Verhältnis, welches ich bis jetzt beobachtet habe.[1])

Ergebnisse für das logarithmische Dekrement bei Saitenschwingungen in Luft.

Durch diese beiden Komplikationen: den anharmonischen Schwingungscharakter und das Vorhandensein zweier Eigenschwingungen wird die Bestimmung des Dekrementes sehr erschwert. Man muß dazu entweder Resonanzkurven mit sehr kleinen Amplituden benutzen, wodurch die Berechnung ungenau wird, oder man muß Amplituden zur Auswertung benutzen, welche von dem eigentlichen Resonanzpunkt weit entfernt sind. Ebenso ist die doppelte Schwingungszahl hinderlich, weil die beiden Schwingungen sehr schwer isoliert werden können; es gelingt dies völlig nur dann, wenn die beiden Schwingungen nicht zu nahe beieinander liegen. Die im folgenden angegebenen Dekremente sind daher nur als Näherungswerte zu betrachten, geben aber ein Bild von der geringen Dämpfung der Saiten in Luft. Gerade auf diesem geringen Dekrement beruht auch der starke Einfluß der Komplikationen und die Schwierigkeit der Messung.

Sämtliche Werte der folgenden Tabelle sind mit Hilfe der langen Schiene (vgl. S. 630) und der Auflage der Saiten auf den Stegen ermittelt. Die Erregung der Duraluminiumsaite wird S. 652 beschrieben werden.

---

1) Wenn die Entfernung des Magneten weniger als einen Millimeter betrug, dann wurde die Eigenfrequenz und die Dämpfung der Saitenschwingung durch den Magneten verändert. Der Ton der Saite wurde tiefer, und das Dekrement nahm zu. Ein zu naher Magnet bewirkte sogar, daß die Konstante γ ihr Vorzeichen änderte und infolgedessen die anharmonische Resonanzkurve ihren charakteristischen Verlauf nach der Saite der tieferen Schwingungen hin nahm. Durch geeignete Wahl von Abstand und Ausschlag konnte man es erreichen, daß die beiden Wirkungen sich aufheben und die Resonanzkurve einer Saitenschwingung in Luft merklich normal verlief.

Material	Durchmesser in mm	Länge d. Saite	Anzahl d. Bäuche	N	P in Dyn/qcm	Dekrement
Stahl	0,81	33,4	1	219	$1{,}7 \cdot 10^9$	0,002
	0,81	58,9	2	252	$1{,}7 \cdot 10^9$	0,0007
	0,81	58,9	4	505	$1{,}7 \cdot 10^9$	0,0005
	0,81	58,9	5	635	$1{,}7 \cdot 10^9$	0,0008
	0,81	58,9	7	904	$1{,}7 \cdot 10^9$	0,0009
	0,81	33,4	1	356	$4{,}4 \cdot 10^9$	0,001
	0,81	58,9	1	230	$5{,}5 \cdot 10^9$	0,001
	0,81	58,9	2	462	$5{,}5 \cdot 10^9$	0,0007
	0,81	58,9	3	694	$5{,}5 \cdot 10^9$	0,0004
	0,81	58,9	4	928	$5{,}5 \cdot 10^9$	0,0004
	0,30	58,9	2	474	$6{,}1 \cdot 10^9$	0,002
	0,30	58,9	4	950	$6{,}1 \cdot 10^9$	0,0009
	0,30	58,9	5	1190	$6{,}1 \cdot 10^9$	0,0007
	0,30	30,0	1	442	$5{,}5 \cdot 10^9$	0,002
	0,30	30,0	2	884	$5{,}5 \cdot 10^9$	0,001
Dural.	0,50	58,9	2	441	$2{,}0 \cdot 10^9$	0,002
	0,50	58,9	3	615	$2{,}0 \cdot 10^9$	0,004
	0,50	58,9	4	824	$2{,}0 \cdot 10^9$	0,001
	0,50	40,0	1	327	$2{,}0 \cdot 10^9$	0,0024
	0,50	40,0	2	556	$2{,}0 \cdot 10^9$	0,0016
	0,50	40,0	1	327	$1{,}2 \cdot 10^9$	0,002
	0,50	40,0	2	618	$1{,}2 \cdot 10^9$	0,001

Aus den vorstehenden Werten geht hervor, daß im allgemeinen das Dekrement für höhere Töne kleiner ist als für tiefe. Die Dekremente für die Duraluminiumsaite ($\varrho = 2{,}8$) sind größer als die für Stahlsaiten ($\varrho = 7{,}8$).

C. Saitenschwingungen in Wasser.

Die starke Dämpfung der Saitenschwingung in Wasser und anderen Flüssigkeiten hat zur Folge, daß die bei den Schwingungen in Luft so stark hervortretenden Schwierigkeiten hier sehr viel geringer sind, so daß sie zum Teil ganz verschwanden.

Die Wirkung der anharmonischen Form der Schwingung tritt vor allem ganz zurück, und auch bei dicken Saiten, wo die Dämpfung doch verhältnismäßig gering ist, war davon nichts mehr zu spüren. Wohl aber ließen sich noch die beiden Schwingungsformen besonders bei dickeren Saiten feststellen. Nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen beeinflußten sich bei ihrer losen Kopplung die beiden Schwingungen. In allen Fällen gelang es, die Tonhöhe und das Dekrement mit Sicherheit zu bestimmen. Ehe jedoch die Resultate angegeben werden, soll noch an einigen Beispielen das Auftreten der beiden Schwingungen und die Regulierung der gegenseitigen Einwirkung dargelegt werden.

Erregte ich eine dicke Stahlsaite zu stark, dann erhielt ich eine Resonanzkurve mit zwei Maximis. Dieser Effekt war, wie Fig. 15 zeigt, insofern vom Ausschlage abhängig, als er sich von einem bestimmten Werte der Resonanzamplitude an einstellte. Wie der Verlauf zustande kommt, zeigt der folgende Versuch:

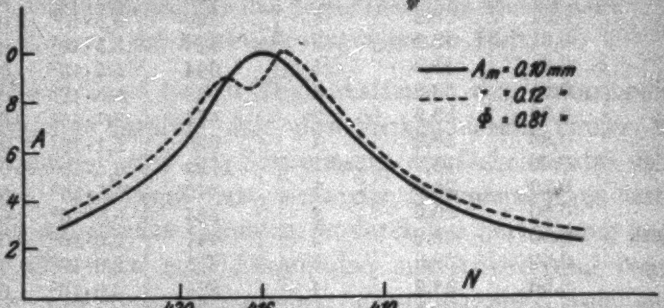


Fig. 15. Einfluß der Amplitude auf den Verlauf der Resonanzkurve.

Eine Stahlsaite von 0,81 mm Durchmesser hatte ihre beiden Resonanzfrequenzen in Luft bei 458 und 452 Schw./Sek. und war auf der langen Schiene ausgespannt. Zuerst wurde die schwachgedämpfte Schwingung erregt und die Amplitude der Schwingung einmal senkrecht zur Erregungsrichtung und dann in dieser beobachtet, wozu der Doppel-T-Träger im letzteren Falle hochgestellt und die Saite in geeigneter Weise beleuchtet werden mußte. Das Ergebnis zeigen die für zwei verschieden starke Erregungen gezeichneten Kurven in Fig. 16. Daraus ist ersichtlich, daß sich die Doppelschwingung der Saite um so stärker bemerkbar macht, je größer der Ausschlag der

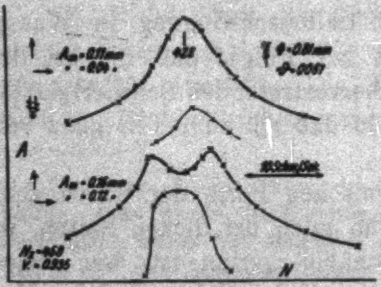


Fig. 16.

Saite wird. Charakteristisch ist das plötzliche Anspringen der Schwingung in der zweiten Schwingungsrichtung bei größeren Amplituden.

Dann erregte ich die Saitenschwingung in der Stegebene und damit die in Luft stärker gedämpfte und tiefere Schwingung. Für große Amplituden erhielt ich die Kurven in Fig. 17. Auch hier haben wir wieder das Auftreten und plötzliche Anspringen der Schwingung senkrecht zur wirkenden Kraft des Magneten. Der verschiedene Verlauf der Resonanzkurve bei fallender und steigender Frequenz an der Stelle des kleinen Maximums in Fig. 17 ließ sich fast immer in solchen Fällen beobachten und ist auf das Konto des Ziehens der Schwingungen zu setzen.

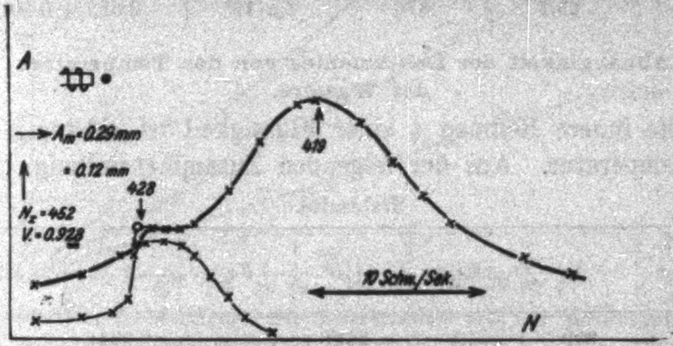


Fig. 17.

Bei einem regelmäßigen Verlauf der Resonanzkurve habe ich keinerlei Abhängigkeit der Werte für das Dekrement für verschiedene Resonanzamplituden feststellen können.

D. Ergebnisse für das Dekrement bei Saitenschwingungen in Flüssigkeiten.

Das Dekrement in Abhängigkeit von der Länge, Spannung und Schwingungszahl der Saite.

Bei meinen Untersuchungen der Dekremente in Flüssigkeiten habe ich gefunden, daß für das Dekrement allein die Schwingungszahl der Saite maßgebend ist; denn eine Veränderungen von Länge und Spannung derart, daß die Schwingungszahl der Saite erhalten blieb, ergab immer dasselbe Dekrement. Eine starke Veränderung in obigem Sinne war ja auch nur bei dünnen Stahlsaiten möglich. Für die Unabhängigkeit de Dekrementes von der Länge und Spannung mögen folgende Werte als Beleg dienen:

Stahlsaite.

Durchmesser mm	l_{cm}	N	$P_{Dyn/qcm}$	Dekrement
0,30	40,0	502	$18 \cdot 10^9$	0,148 ± 0,008
	20,0	518	$3,3 \cdot 10^9$	0,148 ± 0,003
0,51	25,0	512	$5,1 \cdot 10^9$	0,088 ± 0,001
	12,5	519	$1,3 \cdot 10^9$	0,081 ± 0,001
0,81	32,0	478	$7,2 \cdot 10^9$	0,053 ± 0,001
	25,2	476	$4,5 \cdot 10^9$	0,055 ± 0,001

Abhängigkeit des Dekrementes von der Temperatur des Wassers.

Die innere Reibung η einer Flüssigkeit ist abhängig von der Temperatur. Aus der folgenden Zusammenstellung:

Stahlsaite.

Durchmesser mm	N	$t^\circ_{H_2O}$	$\eta \cdot 10^5$	$\delta \eta$	ϑ	$\delta \vartheta$
0,51	900	21,5	969	24 %	0,064	11 %
		11,0	1274		0,072	
0,81	665	30,2	802	26 %	0,041	15 %
		17,0	1082		0,048	
0,81	681	17,0	1082	16 %	0,050	8 %
		10,0	1307		0,046	

geht hervor, daß sich das Dekrement einer Saitenschwingung in Wasser für verschiedene Temperaturen etwa halb so stark ändert wie die innere Reibung. Daß das Dekrement tatsächlich proportional der Wurzel aus der inneren Reibung seine Werte annimmt, zeigen auch noch die späteren Meßergebnisse (vgl. S. 653).

Für die folgenden Zusammenstellungen der Ergebnisse werden die Dekremente für 18° C und als unabhängige Variable wird immer die Schwingungszahl in *Luft* angegeben.

Abhängigkeit des Dekrementes von der Schwingungszahl und vom Radius der Saite.

In Fig. 18 habe ich die Ergebnisse für drei Stahlsaiten von verschiedenem Radius zusammengestellt. Als Ordinate ist der reziproke Wert des Dekrementes und als Abszisse die

Wurzel aus der Schwingungszahl aufgetragen, wobei jedoch die Schwingungszahl an der betreffenden Stelle angegeben ist. Der Neigungswinkel jeder sich durch diese Darstellung ergebenden Geraden ist als Mittelwert aus den sämtlichen Winkeln für jeden einzelnen Punkt genommen. Aus der Fig. 18 geht hervor, daß zwischen Dekrement und Schwingungszahl die Beziehung

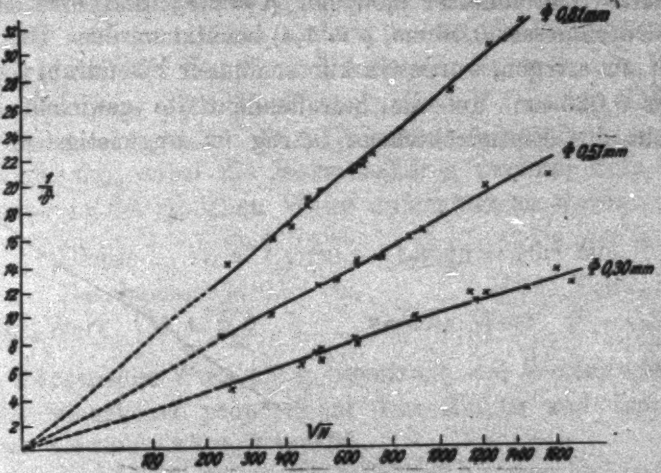


Fig. 18. Die Abhängigkeit des Dekrementes von der Schwingungszahl und vom Radius der Saite.

$$\frac{1}{\vartheta} = c \cdot \sqrt{N} \qquad \text{oder} \qquad \vartheta = C \cdot \frac{1}{\sqrt{N}}$$

besteht. Wir halten somit als wichtiges Resultat, daß das Dekrement sich umgekehrt proportional mit der Wurzel aus der Schwingungszahl ändert. Für jede Gerade hat C einen bestimmten Wert. Aus der Darstellung erhalten wir diesen für die einzelnen Saiten zu

Durchmesser in cm	C	$C \cdot R = C^x$
0,081	$C = 1{,}20$	0,049
0,051	$C = 1{,}86$	0,048
0,030	$C = 3{,}16$	0,049

Multiplizieren wir die Werte von C mit dem zugehörigen Radius, so erhalten wir für alle drei Saiten denselben Wert C^x, d. h. das Dekrement ändert sich umgekehrt proportional mit dem Radius der Saite.

Abhängigkeit des Dekrementes vom spezifischen Gewicht der Saite.

Um die Abhängigkeit des Dekrementes vom spezifischen Gewicht der Saite zu ermitteln, sollten außer Stahlsaiten eine Silbersaite (Durchmesser 0,049 cm, $\varrho = 10{,}4$), eine Duraluminiumsaite (Durchmesser 0,05 cm, $\varrho = 2{,}8$), und eine Darmseite (Durchmesser 0,06 cm, $\varrho = 1{,}4$) benutzt werden. Um diese Saiten zu erregen, wurde ein kurzer dünner Eisendraht (Durchmesser 0,023 cm) um die betreffende Saite gewickelt. Das Gewicht des Eisendrähtchens betrug im ungünstigsten Falle $^1/_{10}$ des Gewichtes der Saite. Bei der Silbersaite war die Einwirkung sehr gering. Dagegen verursachte sie bei der Duraluminiumsaite (großer Unterschied der spezifischen Gewichte, großes Übergewicht auf ein kleines Gebiet konzentriert) ziemlich große Abweichungen von den erwarteten Werten. Da wir durch besondere Umstände (S. 656) den Einfluß des Eisendrähtchens in Rechnung setzen können, geben wir hier erst nur die Ergebnisse der Dekremente bei Silbersaiten. In Fig. 19 sind die Werte eingezeichnet. Es zeigt sich, daß das Dekrement sich ebenfalls umgekehrt proportional mit dem spezifischen Gewicht

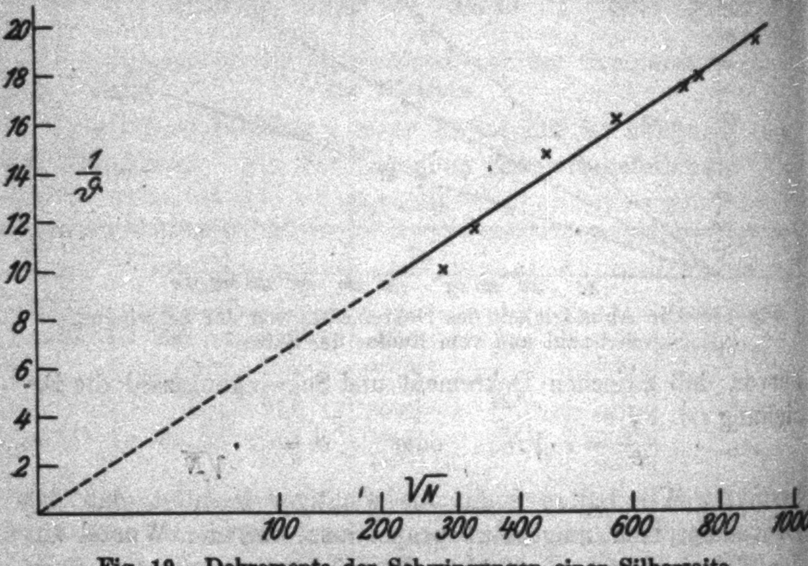


Fig. 19. Dekremente der Schwingungen einer Silbersaite von 0,05 cm Durchmesser.

der Saite ändert; denn die Konstante C_{Ag} ist gleich 1,56 und die Konstanten $(C^2 \cdot \varrho)_{\mathrm{Fe}} = 0{,}38$ und $(C^2 \cdot \varrho)_{\mathrm{Ag}} = 0{,}39$ zeigen die nötige Übereinstimmung.

Bei den Versuchen, das Dekrement von Darmsaitenschwingungen zu ermitteln, stieß ich auf unterwartete Schwierigkeiten. Die Darmsaiten quellen im Wasser auf und werden dadurch schwerer. Zum andern ändern sie ihre Spannungen so stark, daß der Ton einer Darmsaite, die nach dem Versuch unter Spannung getrocknet wurde, über 2 Oktaven tiefer war als der Ausgangston. Der Übersicht halber führe ich eine Messung an, wobei die Resonanzkurve zweimal kurz hintereinander in der üblichen Weise aufgenommen wurde:

Dichte $\varrho = 1{,}4$ cm, Länge = 16,1 cm,
Durchmesser = 0,06 cm, $N = 665$ Schw./Sek.
Erster Wert $\vartheta = 0{,}41$, zweiter Wert $\vartheta = 0{,}32$.

Der theoretische Wert unter Benützung des Wertes von Stahlsaiten, umgekehrt proportional dem Radius und dem spezifischen Gewicht, wäre $\vartheta = 0{,}35$.

Abhängigkeit des Dekrementes vom spezifischen Gewicht und der inneren Reibung der Flüssigkeit.

Endlich konnte ich festellen, daß das Dekrement, sich einmal wie schon erwähnt, proportional der Wurzel aus der inneren Reibung, zum andern aber ebenfalls auch proportional der Wurzel aus dem spezifischen Gewicht der Flüssigkeit ändert. Um nur kleine Flüssigkeitsmengen zu brauchen, stellte ich mir noch ein drittes Gefäß her (9 : 2,5 : 2). Das Gefäß bestand aus Zinkblech. Auf der Vorder- und Hinterseite war eine Glasscheibe mit Hilfe von Pizein eingekittet. Zwei kurze Messingröhrchen, die an den Seitenflächen eingelötet waren, ermöglichten unter Benutzung von einem Stück Gummischlauch eine direkte Verbindung mit der Bohrfuttereinspannung. Die Saite ging somit mitten durch das Gefäß hindurch, wurde von der Hinterseite beleuchtet und von vorn beobachtet. Das Gefäß faßte rund 25 ccm und wurde zuerst mit Wasser geeicht und dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Bei der ersten Angabe ist der Wert für die innere Reibung den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen, während für die nächsten Werte die innere Reibung nach der Methode von Hosking[1]) bestimmt wurde.

Flüssigkeit	spez. G. s	inn. R. η	$\vartheta_{\text{beob.}}$	$\vartheta_{\text{ber.}} = \vartheta_{H_2O}\sqrt{s\cdot\eta}$
Wasser	1	1	0,067	
K_2CO_3-Lös. . . .	1,26	$1,9\cdot\eta_{H_2O}$	0,105	0,103
Wasser	1	1	0,077	
K_2CO_3-Lös. . . .	1,32	$2,2\cdot\eta_{H_2O}$	0,130	0,131
Glyzerinl. . . .	1,03	$2,1\cdot\eta_{H_2O}$	0,110	0,116
" . . .	1,06	$1,5\cdot\eta_{H_2O}$	0,099	0,097

Fassen wir die sämtlichen Ergebnisse für die Abhängigheit des Dekrements zusammen, so stellt sich diese Abhängigkeit von den einzelnen Variablen durch die Formel

$$\vartheta = \frac{C}{R\cdot\varrho}\cdot\sqrt{\frac{\eta\cdot s}{N}}$$

dar. Der Faktor C ergibt sich aus den Messungen mit Stahlsaiten zu 3,6.

Wenn wir uns erdreisten, diese Formel auch auf Luft als umgebendes Stadium auszudehnen und nach der Formel die Werte für das Dekrement bei Saitenschwingungen in Luft zu berechnen, so erhalten wir Werte, die mit den gefundenen der Größenordnung nach übereinstimmen.

Ganz die gleiche Abhängigkeit des Dekrementes von den einzelnen Variablen hat Klemencic[2]) in seiner Arbeit „Über die Dämpfung der Schwingungen fester Körper in Flüssigkeiten“ auf theoretischem Wege gefunden. Für einen Zylinder, der um seine Achse schwingt, ist das Dekrement nach der genannten Arbeit

$$\vartheta = \frac{1}{R\cdot\varrho}\cdot\sqrt{\frac{2\pi\cdot\eta\cdot s}{N}} + \frac{3\eta}{R^2\cdot\varrho\cdot N} - \frac{2\eta\cdot s}{R^2\cdot\varrho^2\cdot N},$$

und für einen Zylinder, der um eine zu seiner Achse senkrechte Richtung schwingt,

$$\vartheta = \frac{1}{R\cdot\varrho}\sqrt{\frac{2\pi\cdot\eta\cdot s}{N}} + \frac{\eta}{R^2\cdot\varrho\cdot N} - \frac{6\eta\cdot s}{R^2\cdot\varrho^2\cdot N}.$$

N ist auch hier die Schwingungszahl in Luft, und das *erste*

---

[1]) R. Hosking, Phil. Mag. VI. 17. S. 504. 1909.

[2]) I. Klemencic, Wien. Ber. 84. S. 146. 1881.

Glied ist in jedem Falle bei weitem das größte und für den Wert des Dekrementes maßgebend. Die Konstante C wäre in diesen beiden Fällen 2,5.

E. Ergebnisse für das Verhältnis der Schwingungszahlen in Flüssigkeiten und in Luft.

Aus der Resonanzkurve für eine Saitenschwingung in einer Flüssigkeit ergibt sich zugleich die Eigenfrequenz. Die Schwingungszahl der Saite in Luft wurde zu Beginn jedes Versuches ermittelt. Nach der in der Einleitung angeführten Formel von Kalähne ist das Verhältnis der Schwingungszahlen gegeben durch

$$N_{\text{Fl.}} = N_{\text{L.}}\left(1 - \frac{s}{2\varrho}\right).$$

Bedeutende Abweichungen von dieser Formel habe ich in keinem Falle feststellen können. Für Stahlsaiten ($\varrho = 7{,}73$ bis 7,78) beträgt der theoretische Wert $V = 0{,}936$. Die Ergebnisse meiner Messungen für die drei benutzten Stahlsaiten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Durchmesser in cm	N	V	Durchmesser in cm	N	V	Durchmesser in cm	N	V
0,081	250	0,932	0,051	230	0,925	0,030	260	0,919
	420	0,930		360	0,935		445	0,924
	420	0,934		560	0,930		500	0,924
	430	0,935		645	0,931		515	0,925
	480	0,932		645	0,929		620	0,930
	635	0,936		710	0,932		680	0,924
	642	0,930		715	0,930		880	0,928
	710	0,938		735	0,930		900	0,926
	720	0,936		780	0,930		1110	0,925
	1270	0,934		850	0,935		1170	0,927
	1470	0,937		910	0,932		1230	0,924
	Mittel	0,934		1240	0,930		1440	0,930
				1570	0,929		1660	0,930
				Mittel	0,931		1770	0,930
							Mittel	0,925

Daraus ersehen wir, daß dieses Verhältnis zwischen dicken und dünnen Saiten sich um 1 Proz. ändert, also in geringem Maße vom Radius der Saite abhängig ist. Die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch zeigen auch folgende Werte, wobei das spezifische Gewicht der Flüssigkeit verändert wurde:

Material	Durchmesser in cm	Flüssigkeit	s	$V_{\text{beob.}}$	$V_{\text{ber.}}$
Stahl	0,051	K_2CO_3-Lös.	1,32	0,913	0,915
		Glyzerinl.	1,08	0,928	0,930
		„	1,06	0,931	0,932
		K_2CO_3-Lös.	1,26	0,914	0,919
		„	1,22	0,922	0,921
		„	1,13	0,927	0,927

Auch für Silberdraht stimmen die Werte gut, nur ist hier zu berücksichtigen, daß um den Silberdraht ein kleines Eisendrähtchen gewickelt war. Der theoretische Wert ist 0,952. Für die in Fig. 19 angegebenen Werte ergab sich dieses Verhältnis bei

$N =$ 327 Schw./Sek. zu	$V =$ 0,95
279	0,94
452	0,94
570	0,94
725	0,95
754	0,95
894	0,95

Die Dekremente der Schwingungen der Duraluminiumsaiten zeigten große Abweichungen von den erwarteten Werten. Auch stimmte das Verhältnis der Schwingungszahlen in Wasser und Luft viel schlechter, als das nach den bisherigen Resultaten eigentlich der Fall sein dürfte. Es zeigte sich, daß die Abweichungen auf Konto des dünnen Eisendrähtchens zu setzen waren, das ich um die Saite herumgewickelt hatte und das hier infolge des niedrigen spez. Gewichtes der Duraluminiumsaite eine große Wirkung hatte; denn berechnete ich das wirkende spezifische Gewicht nach dem Vorgang von Kalähne[1]) aus der Tonvertiefung und benutzte dieses zur Berechnung des Dekrementes, dann erhielt ich Werte, die mit den anderen Messungen vollkommen im Einklang standen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode beschrieben, mit Hilfe der Aufnahme von Resonanzkurven die Tonhöhe und das Dekrement von Saitenschwingungen in Luft und Flüssigkeiten zu bestimmen.

---

1) A. Kalähne gibt (Ber. d. D. Phys. Ges. S. 83. 1914) das umgekehrte Verfahren an, aus der Tonvertiefung das spezifische Gewicht des umgebenden Mediums zu bestimmen.

2. In Luft stellten sich der Bestimmung des Dekrementes unerwartete Schwierigkeiten entgegen, weil die Saitenschwingungen hier anharmonischen Charakter tragen und die Saite mit zwei nahe beieinander liegenden, lose gekoppelten Schwingungen schwingt. Infolgedessen ließen sich die Dekremente nur der Größenordnung nach angeben.

3. Für das Dekrement von Saitenschwingungen in Flüssigkeiten wird die Abhängigkeit von der Schwingungszahl, vom Radius und spezifischen Gewichte der Saite, vom spezifischen Gewichte und der inneren Reibung der Flüssigkeit ermittelt.

4. Die Größe der Tonvertiefung durch das umgebende Medium wird experimentell festgestellt und ergibt Werte, die mit der theoretischen Formel von Kalähne gut übereinstimmen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut ausgeführt und bei der Preisverteilung am 20. Juni 1925 mit einem Preis ausgezeichnet. Es sei mir gestattet, Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. M. Wien für seine Anregungen und seine stetig fördernde Anteilnahme meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ferner bin ich der Firma Schott und Gen. für die freundliche Überlassung von einigen Preßglaskondensatoren zu Danke verpflichtet.

Jena, Physikal. Inst. d. Universität, 1. August 1925.

(Eingegangen 4. August 1925.)

4. *Die Strahlungsemission im Vakuum;*
von Hermann Auer.

Absolute Strahlungsmessung ist die quantitative Energiebestimmung einer in absoluten Größen bekannten Energieform, die sich — beim Vorgange gegenseitiger Energieüberführung — einer in ihren Bestimmungsstücken (Temperatur, spezifische räumliche Strahlungsdichte, geometrische Größen) definierten Strahlungsenergie äquivalent erweist. Dementsprechend eröffnen sich der experimentellen Bestimmung schon hier zwei prinzipiell verschiedene Wege, je nachdem in diesen Energietransformationen die Strahlungsenergie primär oder sekundär aufgefaßt wird, also der Vorgang der Strahlungsabsorption oder -emission betrachtet wird. Diese Gliederung enthält die charakteristischen Unterscheidungsmerkmale der praktisch durchgeführten Methoden:

1. *Die Absorptionsmethoden* erstreben die Erwärmung eines Körpers durch Absorption einer definierten Strahlungsenergie und suchen eine absolut bekannte Energie zu bestimmen, die im absorbierenden Medium quantitativ gleiche, sekundäre Erscheinungen bewirkt, wie z. B.

Widerstandsänderung (absolutes Bolometer; Kurlbaum1) Valentiner2)),
sekundäre Wärme- und Strahlungsabgabe (absolute Thermosäule: Gerlach3), Coblentz4), Kussmann5)),
Thermokräfte (Féry6)),

---

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. 65. S. 746. 1898.

2) S. Valentiner, Ann. d. Phys. 39. S. 489. 1912. Ann. d. Phys. 50. S. 259. 1916.

3) W. Gerlach, Ann. d. Phys. 38. S. 1. 1912.

4) W. W. Coblentz, Phys. Ztschr. 15. S. 762. 1914.

5) A. Kussmann, Ztschr. f. Phys. 25. S. 58. 1924.

6) Ch. Féry, Bull. Soc. Franc. Phys. 4. 1909. Ann. chim. et phys. 17. S. 267. 1909.

Volumenausdehnung (**Puccianti**[1]), **Keene**[2]), **Féry-Drecq**[3]), **Bauer-Moulin**[4]).

2. *Die Emissionsmethoden* suchen diejenige Energie absolut zu bestimmen, die bei der definierten Strahlung eines Körpers auf dem Wege über die zugeführte Körperwärme in Strahlung übergeht. Sie unterscheiden sich gegenseitig in der Temperaturmessung und der Art, wie der Einfluß der Wärmeverluste durch die umgebende Luft eliminiert wird. Praktische Durchführung haben die Methoden durch **Shakespear**[5]), **Westphal**[6]), **Wachsmuth-Vierheller**[7]) und **Hoffmann**[8]) gefunden.

Die exakte Bestimmung der absoluten Strahlungskonstanten σ bietet nun aber der experimentellen Durchführung erhebliche Schwierigkeiten. Dies äußert sich wohl am deutlichsten in den zum Teil großen Abweichungen, die die Ergebnisse verschiedener Methoden und Beobachter gegenseitig aufweisen. Erst die neueren deutschen σ-Bestimmungen nähern sich einem engeren Intervall, wobei sie sich allerdings auf im wesentlichen gleichbleibende Methoden beschränken.

Außer den Schwierigkeiten, die die absoluten Bestimmungsgrößen: Temperatur und geometrische Abmessungen bewirken, sind wohl hauptsächlich zwei Gründe für die Differenzen in den gefundenen σ-Werten verantwortlich zu machen:

1. Die Notwendigkeit, die Strahlungseigenschaften strahlender oder absorbierender Flächen durch Schwärzungsmittel zu verbessern.

2. Die Unsicherheit in der Definition der Temperatur der strahlenden Flächen.

Für die *Absorptionsmethoden* bietet nun freilich die Einführung der Hohlraumstrahlung die Möglichkeit, in der Strahlungserzeugung von dem spezifischen Strahlungsvermögen des Materials bzw. der Oberflächen freizukommen. Der analog gebaute absolute Hohlraumempfänger hat jedoch bisher noch keine befriedigende Lösung gefunden, so daß man hier an die Verwendung von Schwärzungsmitteln gebunden ist.

---

[1]) **L. Puccianti**, N. Cim. 4. S. 31. 1912. 4. S. 322. 1912.

[2]) **H. B Keene**, Proc. Roy. Soc. 88. S. 49. 1913.

[3]) **Ch. Féry u. M. Drecq**, Journ. de Phys. 1. S. 551. 1911. 3. S. 380. 1913. Soc. Franc. de Phys. 41. S. 4. 1913.

[4]) **E. Bauer u. M. Moulin**, Soc. Franc. de Phys. 2. S. 301. 1909.

[5]) **G. A. Shakespear**, Proc. Roy. Soc. 86. S. 180. 1911.

[6]) **W. H. Westphal**, Verh. d. D. Phys. Ges. 14. S. 986. 1912. 15. S. 897. 1913.

[7]) **R. Wachsmuth**, Verh. d. D. Phys. Ges. 2. S. 36. 1921.

[8]) **K. Hoffmann**, Ztschr. f. Phys. 14. S. 301. 1923.

Die *Emissionsmethoden* sind überhaupt ausschließlich auf Schwärzungsmittel angewiesen. Zudem machen sie zur Verminderung der Luftableitungsverluste Messungen im Vakuum nötig. Obwohl Gerlach[1]) die Möglichkeit erheblicher Änderungen des Absorptionsvermögens von Schwärzungsmitteln (Ruß) im Vakuum festgestellt hatte, fehlen bisher Versuche, die die Unabhängigkeit des Emissionsvermögens vom Gasdruck bewiesen und so die naheliegende Übertragung der Gerlachschen Resultate auf das Emissionsvermögen gehindert hätten.

Die vorliegende Arbeit ist so zunächst aus dem Bedürfnis heraus entstanden, die Strahlungseigenschaften geschwärzter Flächen im Vakuum, d. h. also etwaige Veränderungen gegen die Verhältnisse in Luft, auf Grund experimenteller Untersuchungen zu kennen. Im Verlaufe der Arbeit hat sich dann freilich der Schwerpunkt verlagert und das Hauptinteresse sich einem neuen, vom Schwärzungsmittel unabhängigen Strahlungseffekt im Vakuum zugewandt.

Die oben angedeutete Schwierigkeit der Temperaturmessung geschwärzter Flächen ist teilweise, vor allem bei Rußschwärzung, prinzipieller Natur. Wenn nämlich die Forderung eines hohen Emissionsvermögens für bestimme Wellenlängen bei einem Schwärzungsmittel (z. B. Ruß) erfüllt ist, so werden infolge des aus dem Kirchhoffschen Gesetz folgenden hohen Absorptionsvermögens für die gleichen Wellenlängen wesentlich die äußeren Schichten zur Strahlung beitragen. Experimentell ist bisher mit Sicherheit nur die Temperatur der metallischen Auflagefläche, also der innersten Schicht zugänglich. Bei der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Rußes sind mit Sicherheit Temperaturdifferenzen innerhalb der Rußschicht zu erwarten, die in ihrer Größe vom Wärmefluß oder dem Gasgehalt der Rußschicht abhängen können. Wenn man diese Temperaturdifferenzen einfach in das Emissionsvermögen über-

---

1) W. Gerlach, Ann. d. Phys. 50. S. 245. 1916.

nimmt, können sie sich unter Umständen in einer erheblichen Erniedrigung des Strahlungsvermögens geltend machen, besonders aber prägen sich alle Veränderungen des Temperaturgradienten dem Emissionsvermögen auf. Die ungeprüfte Gleichsetzung der Strahlungsverhältnisse in Luft und im Vakuum erscheint hieraus jedenfalls bedenklich.

Die Bestimmung des Emissionsvermögens in Abhängigkeit vom Druck beruht prinzipiell auf dem Vergleich der emittierten Strahlung mit einer vollkommen schwarzen, druckunabhängigen Strahlung gleicher Temperatur, wie dies theoretisch die Hohlraumstrahlung gewährleistet.

Wenn als Maß der Strahlung nach Durchlaufen eines nahe diathermanen Strahlengangs die Erwärmung eines absorbierenden Mediums angenommen wird, bieten sich der experimentellen Lösung zunächst zwei Wege:

I. Der graue[1]) Strahler und ein vollkommen schwarzer (Hohlraum-) Strahler befinden sich gleichzeitig in derselben Vakuumapparatur und bestrahlen wechselweise ein Strahlungsmeßinstrument, beispielsweise eine Thermosäule. Wenn der räumliche Winkel zwischen der absorbierenden Fläche des Instruments und den Strahlungsflächen in beiden Fällen gleich groß ist und wenn ferner die Temperaturgleichheit der beiden Strahlungen sichergestellt ist, ergibt sich das Emissionsvermögen aus dem Verhältnis der beiden Strahlungsausschläge.

II. Der dauernde Vergleich mit dem „Schwarzen Körper“ läßt sich umgehen, wenn der „graue“ Strahler von konstanter Temperatur gegen ein Meßinstrument strahlt, das entweder absolute Strahlungswerte liefert oder dessen Empfindlichkeitsänderung (im Vakuum) durch Vergleich mit einer beliebigen, druckunabhängigen Hilfsstrahlung meßbar ist.

Diese Methode liefert natürlich nur den relativen Verlauf des Emissionsvermögens bei verschiedenen Drucken; um absolute Werte zu erhalten, wäre lediglich an einem Punkte an die schwarze Strahlung anzuschließen.

---

[1]) Im folgenden möge stets unter „grauer“ Strahlung einfach *die zu untersuchende Strahlung* einer bemohrten, berußten oder auch metallischen Fläche verstanden sein, auch wenn hierbei in Einzelfällen, z. B. bei blanken Metallflächen die Bedingung des „vollkommen grauen“ Emissionsvermögens nicht restlos erfüllt ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden beide Wege experimentell beschritten und die Übereinstimmung der Resultate als gegenseitige Bestätigung der Ergebnisse gefunden.

I. Apparatur.

Das prinzipielle Schema der Versuchsanordnung gibt Fig. 1.

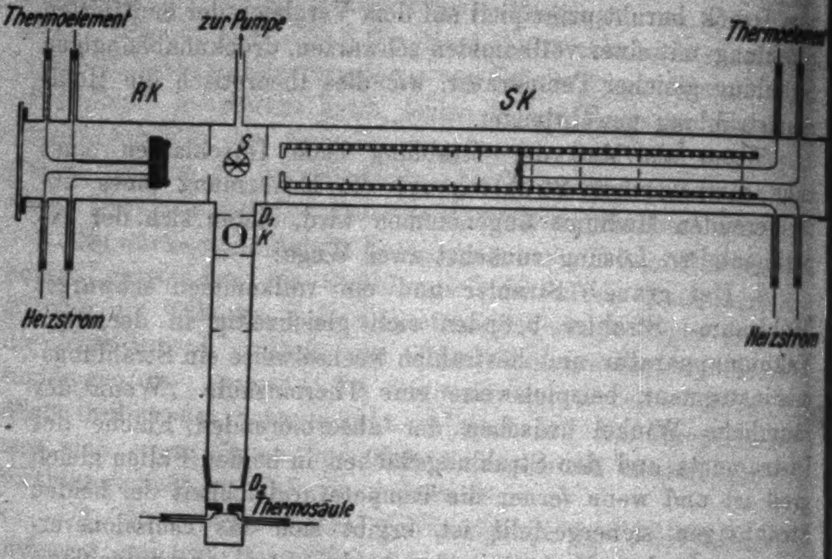


Fig. 1.

Die beiden Strahler (Schwarzer Körper *SK*, grauer Strahler *RK*), deren Strahlung verglichen werden soll, stehen, einander zugekehrt, in dem horizontalen Metallvakuumrohr. Zwischen ihren Strahlungsflächen befindet sich ein im Schliff drehbarer Metallspiegel *S*, der wahlweise eine der beiden Strahlungen durch das senkrecht angesetzte Diaphragmenrohr $D_1 D_2$ auf die Thermosäule strahlen läßt. Da der Strahlengang erst durch das gemeinsame Hauptdiaphragma D_1 begrenzt wird, ist die Bedingung des gleichen räumlichen Winkels in beiden Fällen erfüllt, wenn nur das Diaphragma D_1 durch das Bild der Strahlungsflächen im Spiegel (— von der Thermosäule aus gesehen —) ausgefüllt wird.

Als vollkommen schwarze Strahlungsquelle stand ein „Schwarzer Körper“ (Hohlraumstrahler) zur Verfügung, wie er von Heraeus nach dem Vorbilde der Lummer-Kurlbaumschen[1]) Strahler hergestellt wird. Sehr langgestreckte Form, gleichmäßige Anordnung der Heizwicklung und eingebaute Blenden im Innern geben der austretenden Strahlung große Annäherung an die vollkommen schwarze Strahlung.

Die Temperaturmessung der Strahlung erfolgt mittels eines Thermoelements aus 0,1 mm Silber-Konstantandrähtchen. Die Lötstelle befindet sich im innersten Hohlraum vor der eigentlich strahlenden Scheidewand und steht so im thermischen Gleichgewicht mit den strahlenden Wänden. Die Zuleitungsdrähte sind durch gestützte Porzellanröhrchen isoliert.

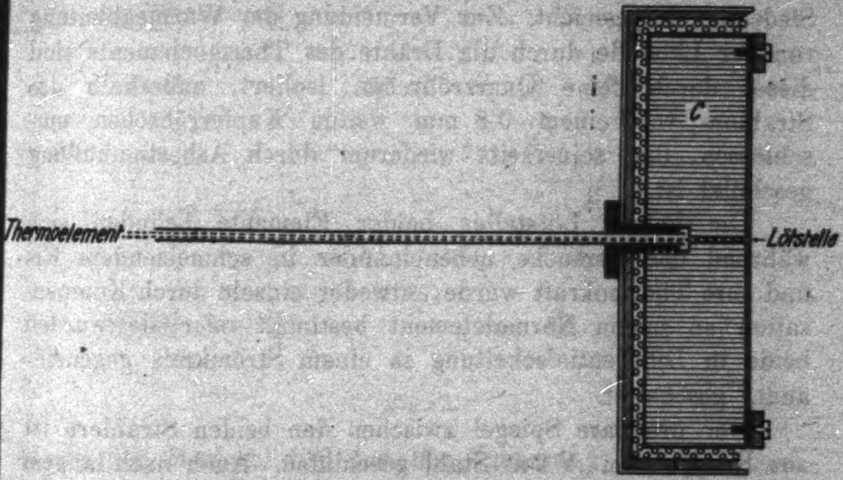


Fig. 2.

Die zu untersuchende „graue“ Strahlung muß in erster Linie in ihrer Temperaturgleichheit mit der Strahlung des „Schwarzen Körpers“ genau bestimmt sein. Als Temperatur ist dabei, wie in der Einleitung angegeben, die des strahlenden Metalls bzw. der Auflagefläche des Schwärzungsmittels an einem der strahlenden Außenfläche möglichst nahegelegenen Punkte (optimal also der Grenzfläche zwischen Metall und Schwärzungsmittel) anzunehmen.

Der in Fig. 1 mit *RK* bezeichnete „graue“ Strahler ist in Fig. 2 gesondert wiedergegeben. Er besteht aus einem

---

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. 5. S. 829. 1901.

flachen Kupferzylinder *C*, auf dessen einer Stirnfläche die etwa 0,3 mm starken Strahlungsbleche aus Platin, Silber, Kupfer oder Nickel aufgelötet oder mittels eines an den Rändern aufgeschraubten Ringes aufgepreßt sind. Von der Rückfläche und der Mantelfläche aus erfolgt die Heizung durch gleichmäßig angelegte Drahtwindungen.

Zur Temperaturmessung hat der Kupferzylinder eine axiale Bohrung von 0,7 mm Durchmesser, so daß ein Thermoelement unmittelbar bis an das Strahlungsblech vorgeschoben werden kann. Das hierzu verwendete Thermoelement ist aus dem gleichen Material gefertigt wie das im „Schwarzen Körper" benutzte und seine Thermokraft mit jenem zusammen in einem Siedeapparat[1]) geeicht. Zur Vermeidung der Wärmeableitung von der Lötstelle durch die Drähte des Thermoelements sind diese, durch feine Quarzröhrchen isoliert, außerhalb des Strahlers von einem 0,8 mm weiten Kupferröhrchen umschlossen, das seinerseits wiederum durch Asbestumhüllung geschützt ist.

Die kalten Lötstellen beider Elemente befinden sich während der Versuche nebeneinander in schmelzendem Eis und ihre Thermokraft wurde entweder einzeln durch Kompensation an einem Normalelement bestimmt oder sie wurden beide in Differentialschaltung in einem Stromkreis gegeneinander geschaltet.

Der drehbare Spiegel zwischen den beiden Strahlern ist aus Kruppschem „V 2 a"-Stahl geschliffen. Auch nach langem Gebrauch konnte keinerlei Einwirkung der Quecksilberdämpfe der Pumpen auf sein Reflexionsvermögen beobachtet werden. Er ist auf der verlängerten Achse des Schliffes in einer Fassung montiert, die durch Stellschrauben genau justiert werden kann. Die Justierung des Strahlenganges $SK—S—D_1—D$, erfolgt dabei so, daß *SK* bis zur Rotglut erhitzt und dann, nach Abnahme der Thermosäule, die innerste, gleichmäßig rote Scheidewand des Schwarzen Körpers anvisiert wird. Der Strahler *RK* kann nicht so hoch erhitzt werden und wird daher einfach vor dem Aufkitten der Abschlußplatte durch ein

---

1) R. Rothe, Ztschr. f. Instrkde. 23. S. 364. 1903. W. Meißner, Ann. d. Phys. 39. S. 1230. 1912.

von links eingeschobenes Glühlämpchen beleuchtet. Daß auch nach Abschluß der Apparatur der Spiegel *S* auf die exakt gleichen Drehwinkel eingestellt werden kann, wird durch eine einfache optische Visiereinrichtung außerhalb des Vakuums ermöglicht. Der Schliff mit dem Spiegel trägt nämlich in seiner axialen Verlängerung außerhalb des Vakuumrohres einen zweiten Spiegel in der Ebene des Stahlspiegels, und von einer am Diaphragmenrohr angebrachten Kimme visiert man über ein am äußeren Spiegel befindliches Korn zwei Marken an den beiden Enden des großen Hauptrohres an. Die richtige Lage der Marken wird bei der Justierung bei dem Drehwinkel des Schliffes eingestellt, bei dem durch D_2 die Strahlungsflächen sichtbar sind.

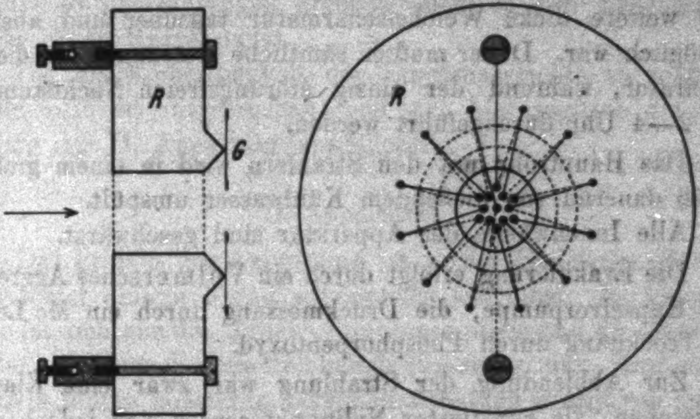


Fig. 3.

Besondere Sorgfalt mußte auf eine hohe Empfindlichkeit der Thermosäule verwandt werden. Da nämlich die Öffnung des „Schwarzen Körpers“ nur 11 mm Durchmesser hat und von seiner Strahlung nur die benutzt werden darf, die von der hintersten Zwischenwand kommt, ergibt sich bei den Dimensionen des Strahlengangs im Apparat eine maximale Diaphragmenöffnung D_1 von kaum 5 mm Durchmesser, wenn die Lötstellen der Thermosäule auf eine etwa ebenso große Fläche verteilt werden konnten. Es gelang, 13 zu kleinen Scheibchen ausgewalzte Elemente aus 0,05 mm-Eisen-Konstantandraht unterzubringen. Fig. 3 zeigt die sternförmige Anordnung der Elemente. *R* ist ein Schieferring mit einem angedrehten Grat *G*, auf dessen Kante die Drähtchen mit wenig Pizein befestigt sind. Um dem Instrument eine gute Ruhelage zu geben, sind die „kalten“ Lötstellen den bestrahlten möglichst ähnlich ausgebildet und ebenfalls freischwebend angeordnet.

Die geringe zugestrahlte Energie — besonders bei niedrigen Strahlertemperaturen — machte die Verwendung eines Paschenschen Eisengalvanometers[1]) nötig; bei der erforderlichen hohen Astasierung war das Instrument jedoch auch auf die enormen elektromagnetischen Störungen in der Großstadt so empfindlich, daß eine Beobachtung trotz des Einbaues in eine weitere dicke Weicheisenarmatur tagsüber und abends unmöglich war. Daher mußten sämtliche Messungen mit dieser Apparatur, während der einzig störungsfreien Nachtstunden von 2—4 Uhr durchgeführt werden.

Das Hauptrohr mit den Strahlern wird in einem großen Gefäß dauernd von fließendem Kühlwasser umspült.

Alle Innenwände der Apparatur sind geschwärzt.

Die Evakuierung erfolgt durch ein Volmersches Aggregat mit Kapselvorpumpe, die Druckmessung durch ein Mc Leod, die Trocknung durch Phosphorpentoxyd.

Zur Abblendung der Strahlung war zwar eine Klappe vorgesehen, als günstigster Nullpunkt erwies sich jedoch einfach die Stellung des Spiegels senkrecht zum Strahlengang $D_1 D_2$. In dieser Lage ist das Diaphragma D_1 für die Thermosäule durch ihr Spiegelbild, also eine Fläche gleicher Temperatur, ausgefüllt, da die Eigenemission des Spiegels stets gering ist. (Kontrollversuche ergaben, daß auch bei längerer Bestrahlung der Spiegel keine merkbare Temperaturerhöhung aufweist.) Durch Drehung des Spiegels um etwa 45° (nach Maßgabe der Visiereinrichtung) treten an Stelle dieses Spiegelbildes wahlweise die beiden Strahlungsflächen von *SK* bzw. *RK*.

Wegen der großen Wärmekapazität der beiden Strahler ist es leicht, bei einiger Geduld und Übung in der Wahl der Anheizstromstärken praktisch völlige Temperaturgleichheit zu erzielen; andernfalls ist bei einer geringen Temperaturdifferenz

---

1) F. Paschen, Phys. Ztschr. 14. S. 521. 1913.

ΔT die Strahlung des kälteren Strahlers von der Temperatur T_1 mit dem Korrektionsfaktor $\left(1 + 4\frac{\Delta T}{T_1}\right)$ zu multiplizieren.

Sonst sind keinerlei Korrektionen nötig. Die Thermosäulenerwärmung erreicht nach etwa 15—20 Sek. ihren Endwert. Die Messung erfolgt derart, daß abwechslungsweise der eine und der andere Strahler die Thermosäule bestrahlt (30 Sek. lang) und dazwischen je 30 Sek. lang abgeblendet wird. Geringe Abweichungen in der Nullage äußern sich so bei beiden Strahlern in gleicher Weise. Ausschlag und Rückkehr des Galvanometers werden zum Mittel vereinigt und etwa je 30—40 Bestrahlungen ergeben einen in den Ergebnissen angegebenen Kurvenpunkt.

Um die Einheitlichkeit der Ergebnisberichte an späterer Stelle nicht zu unterbrechen, soll sich hier sogleich die Mitteilung der II. Apparatur anschließen.

II. Apparatur.

Das Prinzip der Anordnung ist in der Einleitung (S. 661) angedeutet und in Fig. 4 schematisch festgelegt. Im Vakuum befindet sich nur die „graue“ Strahlungsquelle und die Thermosäule; die zur Empfindlichkeitsbestimmung des Strahlungsmessers nötige konstante Vergleichsstrahlung strahlt von außen ins Vakuum.

Die wesentlichste Änderung gegenüber der ersten Apparatur betrifft die „graue“ Strahlungsquelle: In einem großen, von Kühlwasser umgebenen Glasrohr wird ein dünnes Metallband AB durch Stromdurchgang geheizt und seine Temperatur aus dem elektrischen Widerstande bestimmt.

An den Endpunkten A und B entsteht natürlich ein großer Temperaturabfall, der von der Temperatur der Stützen A und B und damit vom Gasdruck stark abhängig ist. Eine direkte Temperaturberechnung aus dem Widerstand zwischen A und B wäre daher gänzlich fehlerhaft. Eine genaue Messung wird jedoch durch eine Widerstandsdifferenzenbestimmung ermöglicht: Das Platinband AB hat in C (Länge $AC > BC$) eine Abzweigung mit beliebiger Wärmeableitung. Wenn der Wärmeverlust des Bandes nach A gleich dem nach B ist, wenn die Wärmeableitung durch C nach beiden Seiten symmetrisch erfolgt und wenn ferner die Ableitungen durch B und C sich nicht übergreifen, so ist die Widerstandsdifferenz $\overline{AC} - \overline{BC}$ unabhängig von der Ableitung durch die Träger A, B und C und daher ein exaktes Maß für die Temperatur des mittleren Teiles zwischen A und C. Durch die druckabhängige Wärmeableitung durch die Stützen erniedrigen sich nämlich die beiden idealen, fehlerfreien Widerstände r_1 und r_2 rechts und links von C um den gleichen Wert f auf die tatsächlichen, der Messung zugänglichen Werte R_1 und R_2. Bei der Differenzbildung:

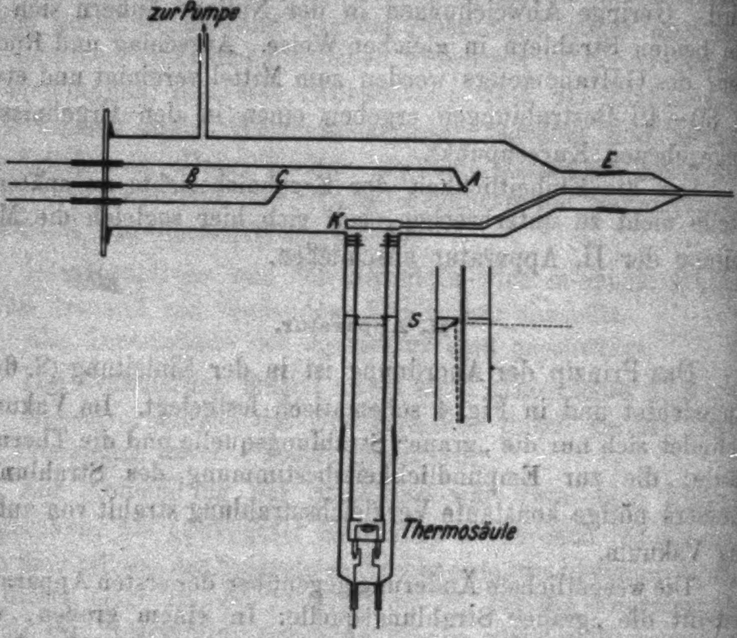


Fig. 4.

$$R_1 - R_2 = (r_1 - f) - (r_2 - f) = r_1 - r_2$$

entfällt daher dieser Fehler.

Die Erfüllung der Bedingung, daß die Ableitungen nach B und C sich gegenseitig nicht beeinflussen, also der zwischen BC erreichte Höchstwert der Temperatur gleich dem maximalen Wert zwischen A und C ist, kann experimentell durch Veränderung des Längenverhältnisses $\overline{AC}:\overline{BC}$ kontrolliert werden. Die Symmetrie der Ableitungen wird durch möglichste Gleichheit der mechanischen Ausführung der Stützen angestrebt und kann ebenfalls durch Vertauschen kontrolliert werden.

Die Differenzbestimmung der Widerstände wird experimentell durch die in Fig. 5 angegebene Brückenschaltung ermöglicht.

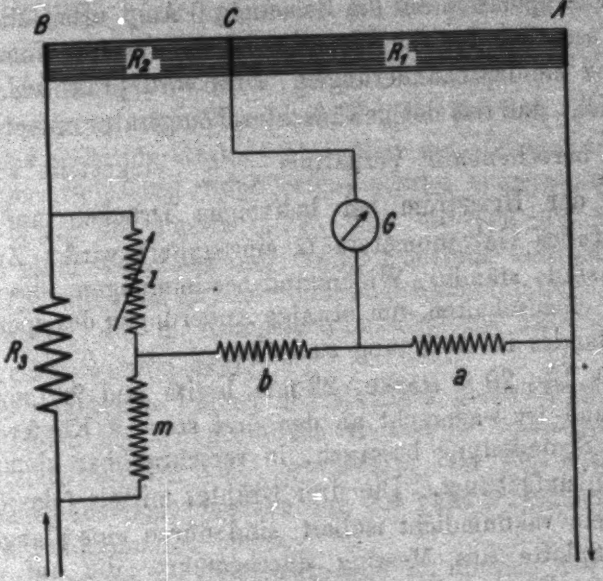


Fig. 5.

Bei Stromlosigkeit des Galvanometers *G* lautet die Brückengleichung:

$$\frac{R_1}{a} = \frac{R_2 + \frac{l}{l+m} R_3}{b},$$

oder, wenn $a = b$:

$$R_1 - R_2 = \frac{l}{l+m} R_3 .$$

R_3 ist aus dickem Draht mit geringem Temperaturkoeffizienten, so daß der Heizstrom keine merkliche Widerstandsänderung bewirkt; die Potentiometerwiderstände *l* und *m* (Hartmann und Braunsche Kurbelrheostate) haben hohen Widerstand.

Da die Kenntnis der absoluten Temperatur des Bandes nur angenähert erforderlich ist, genügt die quadratische Beziehung mit Einsetzung der allgemeinen Platinkonstanten.[1] Der Widerstand muß so nur für *eine* Temperatur bekannt sein und kann genügend genau für die Temperatur des Wasserbades aus der Kurve der Widerstandswerte in Abhängigkeit vom Heizstrom bei gehäuften kleinen Stromwerten durch Extrapolation auf die Belastung 0 Amp. ermittelt werden.

Wesentlich für die Versuche ist die absolute Temperaturkonstanz bei Druckänderungen. Dies wird praktisch dadurch ermöglicht, daß das der gewünschten Temperatur entsprechende, vorher berechenbare Verhältnis $\frac{l}{l+m}$ eingestellt wird und hierauf der Heizstrom bei beliebigen Drucken auf Stromlosigkeit des Galvanometers G einreguliert wird. Zwischendurch sind ständig Widerstandsbestimmungen des kalten Bandes einzuschalten, um etwaige Änderungen des spezifischen Widerstandes in Rechnung zu setzen.

Das 10—20 μ starke, 22 mm breite und 220 mm lange Platinband ist wagerecht an den drei starken Kupferdrähten, die die Stromleitung besorgen, in verschraubbar klemmenden Schlitzen aufgehängt. Die drei Drähte, mittels Glasröhrchen und Pizein vakuumdicht isoliert, sind durch eine plangedrehte Abschlußplatte aus Messing durchgeführt, die auf die geschliffenen Ränder des großen Glasrohres in einer Führung aufgepreßt wird. (Die Zuleitungen zu A und C sind nur in der schematischen Fig. 4 zur Verdeutlichung nach oben und unten gezeichnet, in Wirklichkeit liegen sie seitwärts in der Ebene des Bandes, um Beeinflussungen zu vermeiden.)

Die strahlenden Flächen des Bandes sind nach oben und unten gerichtet. Zur eigentlichen Strahlungsmessung dient jedoch nur ein kleiner Ausschnitt in der Mitte zwischen A und C. An dieser Stelle ist nämlich senkrecht nach unten ein weites Diaphragmenrohr an das Hauptrohr angeblasen, durch das die Strahlung des Bandes zur Thermosäule gelangt. Der Strahlengang wird durch mehrfache Blenden aus dünnem Metallblech so weit eingegrenzt, daß Lagenveränderungen (Senkung) des Bandes durch Wärmeausdehnung ohne Einfluß auf die Ausfüllung des Diaphragmas sind.

---

[1] Vgl. z. B. F. **Henning**, Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung, Braunschweig 1915.

Als Strahlungsindikator dient eine von **Zeiss** nach Angabe von **Voege**[1]) gefertigte Thermosäule mit einer Lötstelle und einstellbarem Goldhohlspiegel.

Die Abblendung der Strahlung erfolgt durch eine im Schliff *E* (Fig. 4) drehbare, geschwärzte Glasklappe *K*, die durch innerlich durchströmendes Kühlwasser auf konstanter Temperatur gehalten wird.

Schließlich ist noch die genaue Kenntnis der Empfindlichkeitsänderung der Thermosäule im Vakuum erfordert: Durch das Glasrohr strahlt abblendbar eine Osramnitralampe über einen rückseitig versilberten, schräg eingesetzten Glasspiegel *S* auf die Thermosäule. Die während der wenigen Stunden einer Versuchsdauer nötige Konstanz ihrer Strahlung wird durch die stets gleiche Spannung (Akkumulatorenbatterie) gewährleistet, die in Kompensationsschaltung gemessen und fein reguliert werden kann.

Das wagerechte, innen mit Mattlack geschwärzte Hauptrohr befindet sich im Kühlbade konstanter Temperatur, das Diaphragmenrohr ist nicht geschwärzt, da die Möglichkeit einer Reflexionsvermögensänderung des Schwärzungsmittels im Vakuum Fehlerquellen bietet.

Der Vorgang der Beobachtungen ist ähnlich der Reihenfolge der ersten Apparatur; wegen der etwas größeren Trägheit der Thermosäule mußte die Bestrahlungsperiode von 30 auf 45 Sek. erhöht werden.

Ergebnisse.

Die mit beiden Apparaturen gefundenen Ergebnisse ergaben in den gemeinsamen Resultaten völlige Übereinstimmung und haben sich gegenseitig bestätigt und ergänzt.

Die erste Apparatur besitzt die spezielle Eigenschaft, absolute Werte des Emissionsvermögens zu liefern, während die in der Versuchsausführung einfachere zweite Anordnung die Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Erscheinungen über längeren Zeitraum ermöglicht.

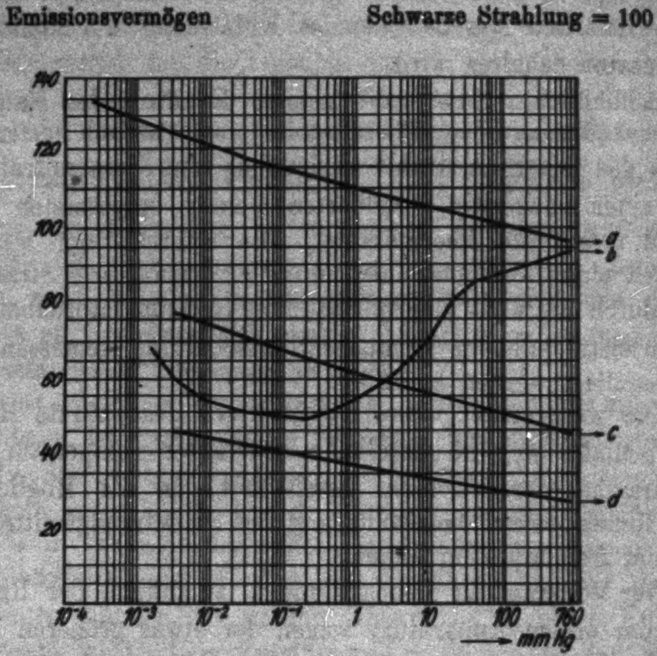
Von den mehreren hundert ausgeführten Meßreihen sind die besonders charakteristischen in den folgenden Kurven und Tabellen wiedergegeben.

---

[1]) W. **Voege**, Physikal. Ztschr. **21**. S. 288. 1920.

Die in Fig. 6 und Tab. 1 angegebenen Werte sind mit der ersten Apparatur bestimmt und geben daher das auf die schwarze Strahlung bezogene (absolute) Emissionsvermögen.

Die Temperaturen betragen überall ungefähr 300° C.



Kurve *a*. Strahlungsblech aus Silber, 0,5 mm, nach Kurlbaum elektrolytisch dick bemohrt (20 Min. mit 0,03 Amp/cm^2).

Kurve *b*. Silber, dick berußt, Petroleumruß (etwa 90 mg/dm^2).

Kurve *c*. Zur Vermeidung eines Schwärzungsmittels ist auf eine blanke Silberscheibe eine zweite mit einer großen Zahl feiner Bohrungen aufgepreßt, die zur Erhöhung des Strahlungsvermögens wie zahlreiche kleine „Schwarze Körper" wirken sollen.

Kurve *d*. Kupferblech, mit Salpetersäure schwach schwarz gebeizt.

Fig. 6.

Die metallischen Strahlungsflächen geben also durchweg eine Zunahme des Strahlungsvermögens, während Ruß zunächst die charakteristische Abnahme und erst bei noch niedrigeren Drucken wieder Zunahme der Emission aufweist.

Sowohl das Ansteigen der Emission („*Positiver Effekt*") als auch die Abnahme bei Ruß („*Negativer Effekt*") wurde durch die zweite Apparatur bestätigt.

Tabelle 1.

p	Emissionsvermögen in %			
mm Hg	*a* Platinmohr	*b* Ruß	*c* Silber	*d* Kupfer
760	97	94	44	27
40		85		
20		80		
10		71		
3		61		
1		54		
0,4		50		
0,2		48		
0,04	117			
0,03		50		
0,008		54		
0,003		61	77	45
0,0025	125			
0,0015		68		
0,00025	134			

Als neue Erscheinung ergab sich weiterhin bei beiden Apparaturen, daß die Intensität des positiven Effektes bei starkem, langdauerndem Evakuieren abnahm. Die genaue Untersuchung ergab eine systematische Abklingung des positiven Effektes und eine asymptotische Annäherung an den normalen Strahlungswert in Luft (Fig. 7).

Bei Aufnahme der Kurve „Platin *A*" befand sich das bemohrte Platin etwa 150 Stunden lang im Vakuum von etwa 10^{-4} mm Hg, wurde aber nur während der Beobachtungen (d. h. bei jedem Kurvenpunkt, Tab. 2) auf etwa 250° geheizt. Außerdem wurde bei jeder Beobachtung eine Kontrollmessung in Luft ausgeführt, wobei nach der Vakuummessung rasch Luft eingelassen wurde, nach einer kurzen Meßreihe aber sofort wieder weitgehend ausgepumpt wurde. Wie ersichtlich, nimmt der Abfall trotzdem im wesentlichen ungehindert seinen Fortgang.

Demgegenüber ist die Kurve „Platin *B*" bei dauerndem Erhitzen des Platins im Vakuum aufgenommen.

Wesentlich schnellere Abklingung zeigt Palladium (mit Palladiumchlorür bemohrt). Der nur über wenige Stunden sich erstreckende Abfall ist ebenfalls aus Fig. 7 und Tab. 2 ersichtlich. Kurve *A* entspricht einer Temperatur von 270° C, Kurve *B* einer Temperatur von 210° C.

Tabelle 2.

Platin.

Stunden	0	20	44	62	90	112	136	150	*A*
Strahlung	140	120	111,5	107,5	105	104	102	101	
Stunden	0	4	8	12	15	20	24	30	*B*
Strahlung	122	116	110,5	107,5	105	102,5	102,0	101	

Palladium.

Stunden	0^{10}	0^{30}	1^{35}	1^{55}	2^{15}		*A*
Strahlung	113	105	101	100,5	100		
Stunden	0^{24}	0^{40}	1^{20}	2^{40}	3^{30}	5^{00}	*B*
Strahlung	109	105,5	103	101,5	101	100,5	

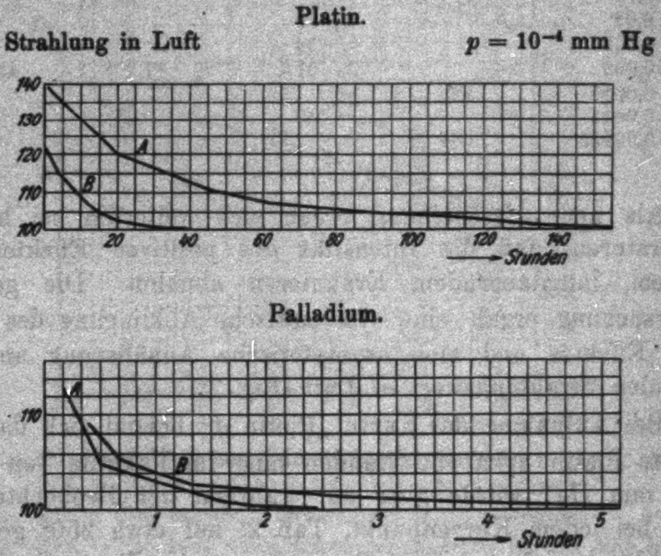


Fig. 7.

Die in Fig. 8 und Tab. 3 angegebenen Resultate geben Veranlassung zu der Annahme, daß die doppelt gekrümmten Strahlungskurven bei Berußung durch die Überlagerung zweier einfacher Effekte (Anstieg und Abfall) zustande kommen. Die Strahlung von rauhem, unbemohrtem Platin wurde zunächst bei verschiedenen Drucken untersucht und ergab die erwartete Zunahme (Pt). Wird es nun, bevor der positive Effekt durch länger dauerndes Vakuum stark zurückgegangen ist, berußt, so kann man je nach der Rußdicke einen Übergang der rein metallischen Kurve in die doppelt gekrümmte Kurve einer dicken Rußschicht bewirken (R_1 schwach, R_2 stark berußt). Die

Abklingung des positiven Effektes äußert sich auch durch die Rußschicht hindurch, indem sich der ansteigende Ast der Rußkurve bei langem Pumpen allmählich senkt. Sie nähert sich in ihrem Verlaufe dann der Kurve, die durch Subtraktion des positiven Effektes Pt von der ursprünglichen Rußkurve R_2 entsteht. Diese Kurve R_2—Pt stellt also den reinen negativen (Ruß-)Effekt qualitativ dar. Daß das so konstruierte (R_2—Pt) tiefer liegt als der Grenzwert von R_2, liegt wohl darin begründet, daß einerseits der positive Effekt bei der Aufnahme von R_2 schon nicht mehr die Intensität der ersten Aufnahme Pt besaß, andererseits überhaupt durch Berußung eine Abschwächung des positiven Effektes besonders bei niedrigen Drucken eintritt.

Strahlung in Luft = 100.

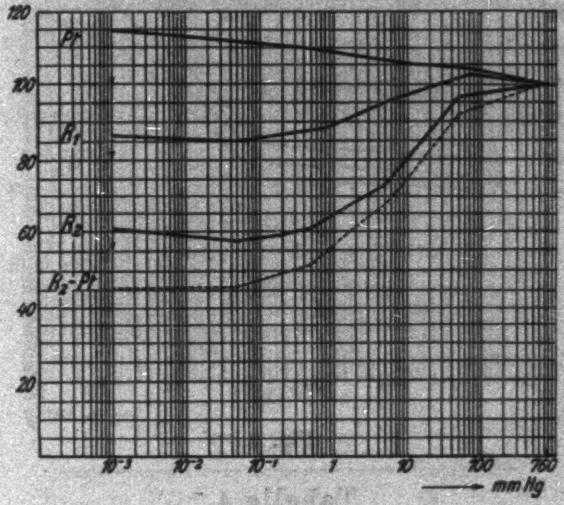
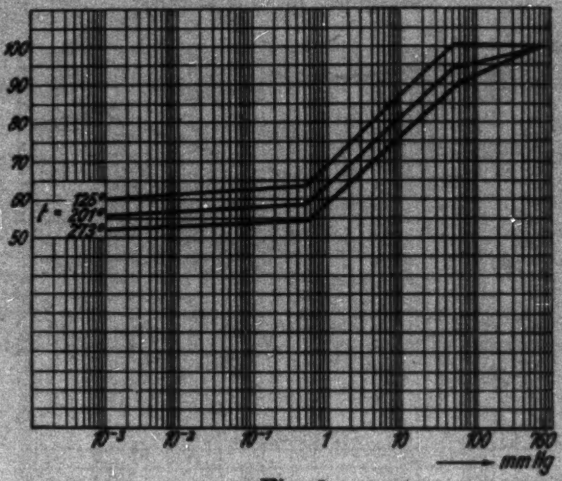


Fig. 8.

Tabelle 3.

Pt	p	760	70	7	0,5	0,005	0,001
	S	100	104	106	110	114	115
R_1	p	760	70	6	0,8	0,05	0,001
	S	100	103	96	88	85	87
R_2	p	760	50	5	0,5	0,05	0,001
	S	100	97	78	61	57	61

Nach langem Evakuieren gemessene Strahlungswerte von stark berußtem Platin für verschiedene Temperaturen gibt Fig. 9 und Tab. 4. Einen immer noch vorhandenen geringen positiven Effekt beweist die kleine Überschlingung des normalen Wertes bei der 125°-Kurve.



Strahlung in Luft = 100.

Fig. 9.

Tabelle 4.

t	*p* = 760	51	0,55	0,001 mm Hg
125°	100	100,2	63,2	60,0
201	100	94,2	58,8	55,8
273	100	89,8	54,7	52,6

Der negative Effekt tritt demnach mit steigender Temperatur in erhöhtem Maße in Wirkung.

Von Interesse ist noch die Aufnahme der Fig. 10 (Tab. 5), eines Kurvenzuges in Wasserstoff, der zusammenhängend in der Reihenfolge *a*, *b*, *c*, *d* durchlaufen wurde. Von dem Anfangspunkt der Kurve *a*, der einer Strahlung von etwa 58 Proz. der ursprünglichen Strahlung in Luft entspricht, steigt das Strahlungsvermögen bei zunehmendem Wasserstoffdruck an und übersteigt in Wasserstoff von Atmosphärendruck sogar den ursprünglichen Wert in Luft. Nach längerem Aufenthalt in

Wasserstoff beschreibt die Kurve bei erneutem Auspumpen eine Art Hysteresisschleife (*b*), senkt sich bei längerem Evakuieren (*c*) und mündet dann bei Luftzutritt (*d*) in den ursprünglichen, normalen Ausgangswert.

Strahlung in Luft = 100.

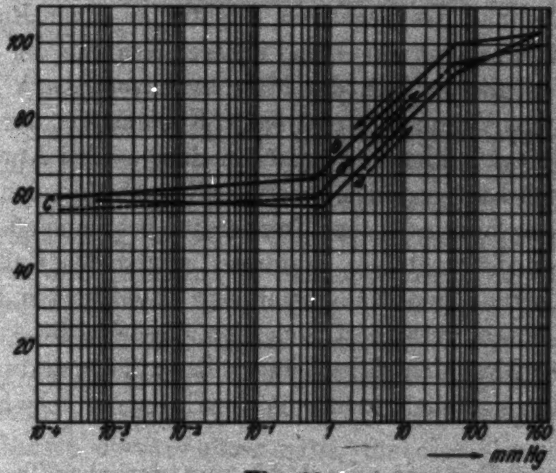


Fig. 10.

Tabelle 5.

	p	*S*
a	0,0006	58
	0,8	57
	50	92,5
b	760	103
	50	100
	0,6	64
c	0,0002	59
	0,0002	56,5
d	0,6	58,5
	50	95
	100	97
	760	100

An weiteren Schwärzungsmitteln wurde die von **Rubens**[1]) angegebene Schwärzung mit Rußnatronwasserglas untersucht. Sie ergibt nach Abklingung des normalen positiven Effektes des Unterlagemetalls einen geringen negativen Effekt.

---

1) H. **Rubens** u. K. **Hoffmann**, Berl. Ber. 24. S. 425. 1922.

Eine Schwärzung mit metallischem Uran, das wie bei radioaktiven Meßplatten üblich, in Azeton gelöst aufgestrichen wird, gibt nur einen positiven Effekt, der sich nach längerem Pumpen dem (100-) Werte in Luft nähert.

Deutung des negativen Effektes.

Die Deutung des negativen Effektes an einer Rußschicht im Vakuum erscheint auf Grund unserer Kenntnis der Struktur des Rußes möglich. Nach den Messungen von **Stark**[1]) besteht Ruß aus etwa 2 Volumenprozent festen Kohlenstoffs, der ein ganz lockeres Gefüge bildet und zwischen dem — bei Atmospärendruck — sich Luft befindet. Die vor allem strahlenden äußeren Schichten empfangen die ihre Temperatur bestimmende Wärmemenge 1. durch Strahlung, 2. durch Leitung des Rußgerüstes, 3. durch Leitung und Konvektion der eingelagerten Luft.

Im Vakuum verringert sich nun dieser letztere Bestandteil und es wird sich daher ein größerer Temperaturgradient als in Luft einstellen, dem die Verringerung der Strahlung entspricht.

Für diese Erklärung durch den veränderlichen Temperaturgradienten spricht einerseits die Zunahme des Temperaturgefälles (also Strahlungserniedrigung) mit erhöhter Temperatur und größerer Dicke der Rußschicht[2]), anderseits die Erhöhung des Strahlungsvermögens in Wasserstoff, da durch die bessere Wärmebeweglichkeit der eingelagerten Wasserstoffteilchen das Temperaturgefälle herabgedrückt wird.

Aus gleichen Gründen bewirkt der im **Rubens**schen Schwärzungsmittel (Rußnatronwasserglas) enthaltene Ruß einen negativen Effekt, der jedoch durch die Wärmeleitung der Silikatbestandteile des Schwärzungsmittels nur geringfügig bleibt.

Wichtig ist hier auch die Frage des Energieverbrauchs eines berußten Körpers: Die zu einer bestimmten Innentemperatur nötige Energie nimmt im Vakuum bei berußter Oberfläche viel stärker ab als bei bemohrter, und zwar entfernen sich die Werte gegenseitig fast ausschließlich im Druckgebiet von etwa 100 bis 0,1 mm Hg, von hier abwärts bleibt ein ziemlich konstantes Verhältnis des Energieverbrauches bestehen. (Gemessener Wattverbrauch bei Berußung ungefähr 60 Proz. des Wertes bei Bemohrung bei gleicher Innentemperatur.)

---

[1]) J. **Stark**, Wied. Ann. 62. S. 353. 1897.

[2]) Vgl. ähnliche Beobachtungen in Atmosphärendruck bei H. **Rubens** und K. **Hoffmann**, Berl. Ber. 24. S. 425. 1922.

Die Kurve des Energieverbrauches eines berußten Körpers in Prozenten des Verbrauches des gleichen, aber bemohrten Körpers weist also völlige Ähnlichkeit mit den Kurven des negativen Effektes auf.

Diskussion des positiven Effektes.

Die in allen Versuchen gefundene scheinbare Zunahme des Strahlungsvermögens ist zunächst weder mit der Theorie vereinbar noch auf irgendwelche bisher bekannte Erscheinungen zurückzuführen. Vor allem die Tatsache, daß der positive Effekt sich der Strahlung in nahe proportionaler Größe überlagert und daher, bei Verwendung eines an sich schon hoch strahlenden Schwärzungsmittels (Platinmohr) die resultierende Strahlung ohne Bedenken die theoretisch maximale Strahlung des gleichtemperierten „Schwarzen Körpers“ überschreitet, — legte zunächst die Annahme nahe, für diese Druckabhängigkeiten Fehler in den Meßanordnungen verantwortlich zu machen. Trotz aller möglichen Abänderungen der Versuchsbedingungen gelang es jedoch nicht, die Erscheinungen zu beseitigen oder auch nur zu beeinflussen.

Die einzige Ausnahme hiervon macht die systematische Abklingung des Effektes bei langem Evakuieren (Fig. 7). Aber gerade diese gesetzmäßige Veränderung, die sich über viele Tage erstreckt, von denen doch jeder wieder die gleichen Anfangsbedingungen in der Messung (Anheizen, Einstellung des Wärmegleichgewichtes im ganzen System) vorfand, scheint ein deutlicher Beweis dafür zu sein, daß es sich um eine prinzipielle Erscheinung der Strahlungsmessung im Vakuum handelt.

Obwohl ja nun diese gesetzmäßige Abnahme des Effektes in ihrer gefundenen Abhängigkeit von der Temperatur und dem Material des strahlenden Metalls die Annahme konstanter Fehler in der Apparatur ausschließt, wurden dennoch alle Einzelteile auf ihre einwandfreie Druckunabhängigkeit geprüft.

In der ersten Apparatur lag es zunächst nahe, die scheinbare Zunahme des Emissionsvermögens auf eine Abnahme der

Strahlung des zum Vergleich benutzten Schwarzen Körpers, etwa durch falsche Temperaturmessung zurückzuführen. Um etwaige Fehler in dieser Richtung zu eliminieren, wurde der Schwarze Körper durch eine kleine Glühlampe ersetzt und so die Platinmohrstrahlung mit einer vom Außendruck unabhängigen Strahlung verglichen. Die relative Strahlungszunahme der „grauen“ Strahlung blieb jedoch prozentmäßig unverändert.

Berechtigte Einwände erschienen ferner gegen die Temperaturmessung des grauen Strahlers *RK* angebracht, da das ohnedies schon im *Innern* des Strahlers befindliche Thermoelement noch durch ein feines Quarzröhrchen von dem geheizten Kupferkörper und dem Strahlungsblech getrennt war; es erschien möglich, daß ein sich etwa ausbildender Temperaturgradient zwischen Thermoelement und strahlender Fläche von dem Wärmefluß abhängig ist, der natürlich in Luft größer als im Vakuum ist. Eine Vergrößerung des Temperaturgradienten hat aber eine Strahlungsabnahme zur Folge.

Abgesehen davon, daß in diesem Falle (wenn nämlich bei richtig gemessener Temperatur das Emissionsvermögen Werte über 100 Proz. zeigt) die ganze Apparatur I stark unsymmetrisch sein müßte, was bei der völligen Symmetrie der Methode in diesem Maße unwahrscheinlich erscheint, wurden diese Einwände durch folgende Änderung der Temperaturmessung entkräftet: Die beiden Thermoelementdrähtchen wurden auf der an den geheizten Kupferzylinder angepreßten Seite des strahlenden (Silber-) Bleches jedes für sich im gegenseitigen Abstand von etwa 1 mm angelötet, so daß das strahlende Metall selbst einen Teil des Thermokreises bildete. Die Differenz des Strahlungsvermögens in Luft und im Vakuum blieb aber unvermindert bestehen.

Ein weiterer stichhaltiger Einwand wäre durch die Annahme einer ungleichmäßigen Temperaturverteilung auf der Strahlungsfläche von *RK* begründet, derart, daß bei stärkerer Ableitung der Temperaturabfall gegen die Ränder zu größer ist als im Vakuum. Da aber die Temperatur nur in der Mitte der strahlenden Fläche gemessen wird, würde die auch über Randgebiete integrierende Strahlungsmessung trotz gleichbleibender Temperatur in der Mitte in Luft kleinere Werte als im Vakuum liefern.

Demgegenüber lassen sich zwei Argumente anführen:

1. Da Wasserstoff das etwa 6 fache Wärmeleitvermögen der Luft besitzt, müßte das Emissionsvermögen in einer Wasserstoffatmosphäre stark unter dem in Luft liegen, während das experimentelle Ergebnis normal keine wesentlichen gegenseitigen Abweichungen aufweist und bei Berußung gerade das Gegenteil ergibt.

2. Durch Einschalten eines Spaltes in den Strahlengang zwischen D_1 und D_2 (Fig. 1) konnte statt der sonst kreisförmigen Strahlungsfläche nur ein schmaler Streifen der *RK*-Strahlungsfläche zur Bestrahlung zugelassen werden. Je nach der Stellung des drehbaren Spiegels S konnte dann ein Streifen aus der Mitte oder den Randgebieten der strahlenden Fläche zur Bestrahlung der Thermosäule dienen. Man erhält so durch folgeweises Abtasten die Kurve der Energieverteilung der Strahlungsfläche. Die experimentelle Ausführung bewies durch die völlige Ähnlichkeit der beiden Kurven (in Luft und im Vakuum) die Gleichheit der Temperaturverteilung in beiden Fällen.

In der ersten Apparatur wurde ferner (wenigstens bei nahe grauen Strahlungsflächen) die Thermosäule mit der gleichen Wellenlängenverteilung bestrahlt, so daß die Annahme der Druckabhängigkeit der selektiven Empfindlichkeit der Thermosäule nicht in Frage kommt.

In den meisten Fällen der Versuche mit der Apparatur I waren ja die beidseitigen Ausschläge von ungefähr gleicher Größe. In der II. Apparatur war die Intensität der Vergleichsstrahlung meist so gewählt, daß die durch sie hervorgerufenen Ausschläge zwischen denen der untersuchten Strahlung in Luft und der im Vakuum erwarteten lagen, so daß auch eine etwaige Abweichung in der Proportionalität der Ausschläge keine Fehlerquelle bildet.

Sorgfältige Trocknung mit Phosphorpentoxyd und Reinigung der zugeführten Luft mit Alkalilösung zur Vermeidung von Wasserdampf- und Kohlensäureabsorption im Strahlengang ergab nicht die geringste Einwirkung auf den positiven Effekt.

Da man in der II. Apparatur an die Verwendung von Gleichstrom gebunden ist, wäre etwa an die Möglichkeit eines an den Stützen *A* und *B* auftretenden Thomsoneffektes und somit an eine Verschiedenheit in der Temperaturverteilung der Abschnitte *AC* und *BC* zu denken. Diese Fehlerquelle wird außer durch Kommutieren durch die den Stützen *A* und *B* gleichwertige Ausbildung der Stütze *C* eliminiert.

Wesentlich ist die Frage nach der spektralen Verteilung der Zusatzstrahlung, die durch das Einbringen selektiv absorbierender Medien in den Strahlengang gelöst werden kann. Der Versuch (Sylvinplatte 5 mm stark, Quarzplatte 2 mm stark, im Schliffe *K* (Fig. 1) in den Strahlengang eindrehbar) zeigte bei beiden Substanzen eine Schwächung der Mehrstrahlung im gleichen Verhältnisse wie der Grundstrahlung, wodurch die wesentlich gleichmäßige Überlagerung des positiven Effektes auf die Grundstrahlungskurve und damit der Charakter der Mehrstrahlung als einer Temperaturstrahlung erwiesen scheint.

Da der Grenzwert des Effektes nach langem Entgasen mit dem normalen Sättigungszustand zusammenfällt, kann es sich nicht um eine dauernde Veränderung der Apparatur im Vakuum (Änderung der Thermokräfte [Apparatur I], des elektrischen Widerstandes [Apparatur II]) handeln, die ja eine zunehmende Abweichung vom Ausgangszustand nötig machte.

Der positive Effekt scheint daher nicht an den Endzustand des entgasten Metalls, sondern an den Vorgang des Entgasens selbst gebunden zu sein.

Dem entspricht die bei der Erhöhung der Temperatur gefundene Erhöhung der Intensität, aber auch der Abfallsgeschwindigkeit des Effektes, die rasche Abklingung bei Palladium, dessen bereitwillige Gasabgabe bekannt ist. Ebenso wird stets bei einem schon entgasten Metall nach längerem Gaszutritt eine Erneuerung des positiven Effektes beobachtet. So ist Kurve Fig. 7 „Platin *B*“ mit dem gleichen Metall wie „Platin *A*“ aufgenommen, nachdem sich dieses nach der Aufnahme von *A* längere Zeit in freier Luft befunden hatte.

Von besonderer Bedeutung ist in diesem Sinne eine Erscheinung, die stets besonders bei metallischen Strahlungsflächen und bei niederen Drucken beobachtet wird: Der positive Effekt tritt nicht nur beim Entgasen des strahlenden Metalls auf, sondern ist zeitlich auch mit dem Vorgange des Wiedereindringens von Gas in das Metall verknüpft. So zeigt bemohrtes Platin, das durch langes Evakuieren weitgehend seines positiven Effektes beraubt wurde, sofort wieder starke Mehrstrahlung, wenn der Druck des umgebenden Gasraums erhöht wird. Die Erscheinung hält sich in ähnlichen Grenzen wie der Entgasungseffekt, d. h. verschwindet mehr und mehr in den Gebieten höheren Druckes. Ebenso tritt eine Verwischung bei starker Berußung ein.

Als Grenze der bisherigen experimentell gesicherten Ergebnisse läßt sich daher zusammenfassend definieren:

Der positive Effekt, die Überschreitung der normalen Strahlung, kann im Vakuum auftreten, wenn sich Druckdifferenzen zwischen dem Innern des Metalls und dem umgebenden Gasraum durch die strahlende Fläche ausgleichen.

Die nächstliegende Beziehung zu bekannten Erscheinungen ist wohl in einem Zusammenhang mit Adsorptionsvorgängen an den strahlenden Oberflächen zu suchen, in Schichten von außerordentlich geringer Dicke, die zur Temperatur- bzw. Widerstandsbestimmung keinen merkbaren Beitrag liefern und deren Temperatur wohl kaum anders als durch indirekte Methoden (Strahlungsmessung, Radiometerversuche) zugänglich ist. Die Möglichkeit erheblicher Temperaturdifferenzen in sehr dünnen Schichten ist durch die Radiometereffekte wie auch durch die Erscheinungen, die Knudsen zur Annahme des Akkommodationskoeffizienten führten, gegeben. Der in den vorliegenden Untersuchungen eingeschlagene Weg, aus der emittierten Strahlung auf die Oberflächentemperatur zu schließen, ist unter Umständen methodisch geeignet, weitere Aufschlüsse über derartige Oberflächenerscheinungen zu geben.

Bei dieser Erklärung des positiven Effektes löst sich der anfangs aufgetretene Widerspruch gegen das aus der Strahlungstheorie erwachsene Postulat der maximalen Strahlung des vollkommen schwarzen Körpers, da der benutzten Definition des Emissionsvermögens die experimentell bisher übliche Verknüpfung der emittierten Strahlung mit der *Innen*temperatur des Körpers zugrunde liegt. Wie die Versuche zeigen, kann diese Annahme zu erheblichen Abweichungen von dem theoretischen Emissionsvermögen führen.[1] Die mitgeteilten Ergebnisse können daher unabhängig von der Art, wie die endgültige Erklärung des positiven Effektes erfolgen wird, eine gewisse Bedeutung für die bisherigen Methoden der Strahlungs- und Temperaturmessung im Vakuum besitzen, da sie sich prinzipiell streng an diese gewohnten Methoden anschließen.

---

[1] Es sei hier noch auf eine andere Methode der Emissionsvermögensbestimmung hingewiesen, die die Strahlung der Außenfläche und

Hrn. Geheimrat Prof. R. **Wachsmuth**, auf dessen Anregung die Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für die stete, persönliche Anteilnahme an den Versuchen und die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit der er mir alle nötigen materiellen Hilfsmittel zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank aussprechen. Auch den Herren Prof. W. **Gerlach** und Prof. E. **Madelung** bin ich für manche Anregung und Kritik zu Dank verpflichtet.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität.
Mai 1925.

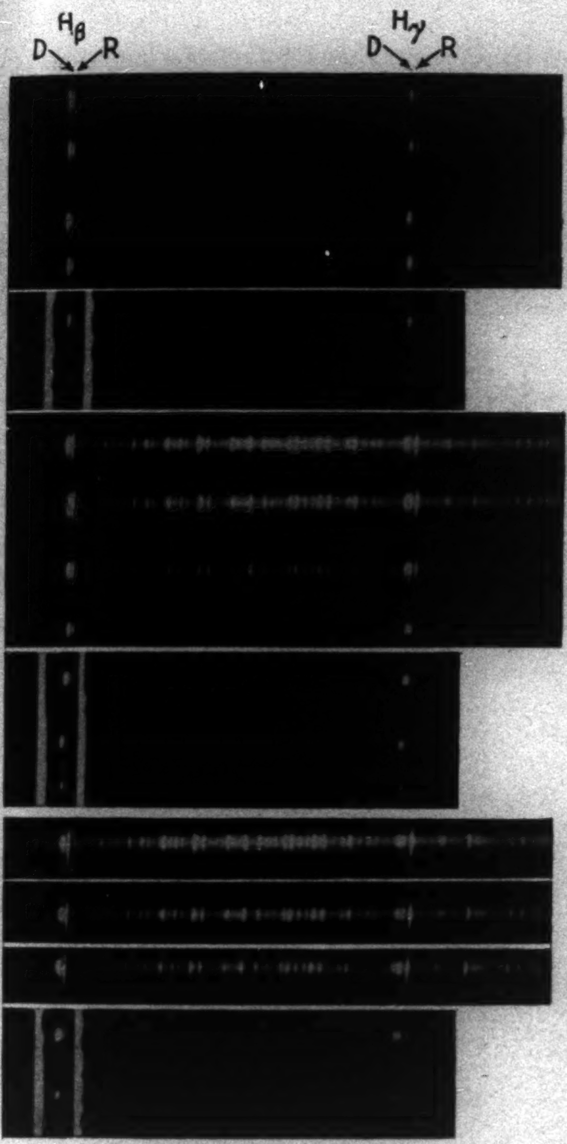
---

des Innern eines Hohlraums vergleicht (z. B. *V*-förmig gefalteter Streifen, C. E. **Mendenhall**, Astrophys. Journ. 33. S. 91. 1911; C. E. **Mendenhall** und W. E. **Forsythe**, Astrophys. Journ. 37. S. 380. 1913).

Eine etwaige Mehrstrahlung äußert sich hier additiv bei beiden Messungen (innen wie außen) als konstantes Zusatzglied und wird so bei der Bildung des Verhältnisses besonders bei Flächen hohen Emissionsvermögens nur geringfügige Abweichungen verursachen, also dem theoretischen Emissionsvermögen erheblich näher kommen. Leider versagt diese Methode jedoch in allen Fällen, in denen die Kenntnis der Temperatur der strahlenden Fläche von Bedeutung ist, da sie additive Abweichungen durch (z. B. vom Wärmefluß oder Gasdruck abhängige) Differenzen zwischen der meßbaren und strahlenden Temperatur nicht zu eliminieren vermag; denn auch eine Temperaturbestimmung mittels Thermoelementes im Innern des Hohlraums ist hierbei nicht eindeutig, sobald ein von den Wärmeverlusten abhängiger Temperaturgradient auftritt. An den Innenflächen eines zum Schwarzen Körper geformten, gleichmäßig geheizten Strahlers sind diese Verluste natürlich stets geringer als außen, da sie ja im Innern bei zunehmender geometrischer Schwärze des Hohlraumes nach Null konvergieren.

(Eingegangen am 29. Juli 1925.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



No	$p \cdot 10^3$ mm	En	Platte	V
1	163	21·8	V	13000 Volt
2	110	19		
3	34	37·5		
4	36	-		
5	8·0	41·3	IV	
6	1·9	42·5		
7	202	83·6	V	215000 Volt
8	106	110		
9	32	128		
10	9·5	121		
11	9·9	110	IV	
12	3·5	137		
13	1·5	129		
14	190	114	V	30000 Volt
15	95	134		
16	59	135		
17	8·4	164	IV	
18	2·7	161		

Kanalstrahlspektren (4mal vergrößert). Wasserstoffstrahl im Wasserstoff.
Fig. 12.

D = Dopplerstreife. $R = \left.\begin{matrix}H_\beta\\H_\gamma\end{matrix}\right\}$ aus ruhenden Teilchen.

p = Druck im $^1/_{1000}$ mm Hg im Beobachtungsraum.

E_n = Ausschläge des Galvanometers für Kanalstrahlenergie.

Expositionszeit betrug 3 Stdn. oder 6 Stdn. pro Strahl in Platte V bzw. IV.

V = Spannung im Entladungsraum.

B. Dasannacharya.

Inhalt.

Seite
Johannes Picht. Über den Schwingungsvorgang, der einem beliebigen (astigmatischen) Strahlenbündel entspricht 685

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Kolberger Straße 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1925. № 16.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 77.

---

1. *Über den Schwingungsvorgang, der einem beliebigen (astigmatischen) Strahlenbündel entspricht*[1];

von Johannes Picht.

Einleitung.

In den Annalen der Physik hat **Debye**[2]) mathematisch strenge Lösungen der Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ für einen räumlichen und einen ebenen Strahlenkegel gegeben, d. h. für die Fälle, in denen ein Brennpunkt bzw. eine Brennlinie auftritt.[3])

Der Grundgedanke der **Debyeschen** Arbeit ist folgender: der das Lichtbündel begrenzende Schirm wird in unendliche Entfernung gelegt. Hier lassen sich mit hinreichender Genauigkeit die Oberflächenwerte der der Schwingungsgleichung genügenden Funktion u richtig angeben. Es wird nunmehr das **Huyghenssche** Prinzip in der **Kirchhoffschen** Formulierung angewandt (vgl. § 1). Für die Kugelwelle ergibt sich so für den Wert u_P der Funktion u im Aufpunkte P

$$u_P = \frac{i k}{2\pi} \cdot \int e^{ik(x_P \cos\alpha + y_P \cos\beta + z_P \cos\gamma)}\, d\,\Omega, \tag{1}$$

wo x_P, y_P, z_P die Koordinaten des Aufpunktes P, Ω der räumliche Öffnungswinkel des Strahlenkegels und α, β, γ die von x_P, y_P, z_P unabhängigen, von Ω abhängigen Richtungswinkel des vom Koordinatenursprungspunkte, dem Brennpunkte des Strahlenbündels, ausgehenden Fahrstrahls nach dem Oberflächenelement $d\sigma$ der Einheitskugel sind.

---

[1]) Auszug aus der Berliner Inaugural-Dissertation 1925 und gleichzeitig Erweiterung meiner von der philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin am 3. August 1924 preisgekrönten Arbeit. Am 30. Oktober 1924 durch Hrn. Professor Dr. M. v. **Laue** in der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Berlin, auszugsweise vorgetragen.

[2]) Ann. d. Phys. (4) 30. S. 755. 1909.

[3]) Vgl. auch M. v. **Laue**, Wellenoptik, Enc. d. math. Wiss. 5, 3, Artikel 41 (S. 439).

Für das ebene Strahlenbündel, das in einem Brennpunkte konvergiert, — räumlich betrachtet: für die Kreiszylinderwelle, die in einer geraden Brennlinie konvergiert, — erhält Debye den Ausdruck

$$u_P = \frac{i}{2}\int e^{ik(x_P \cos\alpha + y_P \sin\alpha)}\, d\alpha . \tag{2}$$

Außerdem gibt Debye noch die Formel

$$u_P = \frac{1}{\pi}\cdot\int e^{ik[r_P{}' \cdot \cos(\varphi_P{}' - \varphi) + s^*]}\, d\varphi , \tag{3}$$

die für ein ebenes Strahlenbündel gilt, das nicht einen Brennpunkt, sondern eine in der betreffenden Ebene liegende Brennlinie, eine sogenannte Kaustik, besitzt (vgl. § 4).

Im Anschluß an die genannte Arbeit von Debye soll eine strenge Lösung der Schwingungsgleichung für ein beliebiges astigmatisches Strahlenbündel gesucht werden.

Die im Aufpunkte P vorhandene Lichtintensität ist in allen Fällen dem Quadrat von u_P proportional gesetzt, eine Annäherung, die in § 9 durch Übergang von u_P zu den Feldvektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ näher begründet wird.

Nachdem die vorliegende Arbeit in ihrem wesentlichsten Teile fertiggestellt war, erschien eine Arbeit von J. Fischer1), in der die von Debye gegebene Formel (3) nochmals abgeleitet wird und sodann das hier auftretende Integral für den speziellen Fall, daß die Brennlinie (Kaustik) des Strahlenbündels Evolute einer Parabel ist, nach der Methode der Sattelpunkte2) ausgewertet wird.3)

---

1) Ann. d. Phys. (4) 72. S. 353. 1923 (Münchener Dissertation).

2) Vgl. L. Brillouin, Ann. scient. de l'école norm. sup. I. 33. S. 17, 1916; ferner auch: B. Riemann, Ges. math. Werke, S. 400, Leipzig 1876; P. Debye, Math. Ann. 67. S. 535. 1909; Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. Wiss. 1910. S. 3.

3) Vgl. zu dem Thema der vorliegenden Arbeit außer der bei J. Fischer u. P. Debye genannten Literatur noch: R. Straubel, Theorie der Beugungserscheinungen kreisförmig begrenzter, symmetrischer, nichtsphärischer Wellen, Habilitationsschrift München 1893 und J. Wilsing, Über den Einfluß der sphärischen Abweichungen der Wellenfläche auf die Lichtstärke von Fernrohrobjektiven (Publ. d. Astrophys. Observ., Potsdam 15. St. 4. 1903).

§ 1.

Ein unendlich schmales Strahlenbündel hat als Kaustik zwei (gerade) Brennlinien in zwei zueinander senkrechten Ebenen durch den Mittelstrahl. Der Winkel zwischen diesem Strahl und den beiden ausgearteten Kaustiken kann verschiedene Werte annehmen. Wir behandeln zunächst den einfachsten Fall, daß beide Kaustiken auf dem Mittelstrahl senkrecht stehen, und betrachten zu diesem Zwecke ein Strahlenbündel, dessen Wellenfläche (Fläche gleicher Phase) gegeben ist durch die Gleichung

$$(1) \qquad \sqrt{[\sqrt{(x+a)^2+y^2}-2a]^2+z^2}+a=R,$$

wo x, y, z kartesische Koordinaten sind.

Die durch Gleichung (1) dargestellte Fläche ist eine Rotationsfläche, die entsteht, wenn man den Kreisbogen

$$(x-a)^2+z^2=(R-a)^2$$

der xz-Ebene, dessen Radius gleich $(R-a)$ und dessen Mittelpunkt der Punkt $(+a, 0, 0)$ ist, um die Gerade $(y=0;\ x=-a)$ rotieren läßt. Sie genügt der Eikonalgleichung[1]), d. h. es ist

$$\left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial R}{\partial z}\right)^2=\text{const}(=1).$$

Die Flächenschar (1) ist also eine im Sinne der geometrischen Optik mögliche Schar von Wellenflächen. Sie entspricht einer astigmatischen Welle (— im engeren Sinne —), d. h. einem räumlichen Strahlenbündel, das in zwei Brennlinien konvergiert. Die Rotationsgerade bildet die eine (zur z-Achse parallele) Brennlinie, während der vom Mittelpunkt $(+a, 0, 0)$ des rotierenden Kreises beschriebene Kreisbogen[2]) der anderen (in der xy-Ebene liegenden) Brennlinie entspricht, die bei kleinem Öffnungswinkel des Strahlenbündels gleichfalls (in erster Näherung) als Gerade aufgefaßt werden kann und der y-Achse parallel läuft. Die beiden Brennlinien des Strahlenbündels schneiden also die x-Achse des Koordinatensystems

---

1) Vgl. H. Bruns, Abhdlg. d. Königl. sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig, Math.-phys. Kl. **21**, S. 325. 1895 und Sommerfeld und J. Runge, Ann. d. Phys. (4) **35**, S. 277, 1911, wo eine Ableitung der Eikonalgleichung nach Debye wiedergegeben wird.

2) $(x+a)^2+y^2=4a^2;\ z=0.$

— die mit der Achse des Strahlenbündels zusammenfällt — in den Punkten $(-a, 0, 0)$ bzw. $(+a, 0, 0)$, d. h. der Ursprungspunkt des Koordinatensystems ist in der Mitte zwischen diesen Schnittpunkten angenommen. Der Abstand der beiden Brennlinien ist gleich $2a$ (Fig. 1).

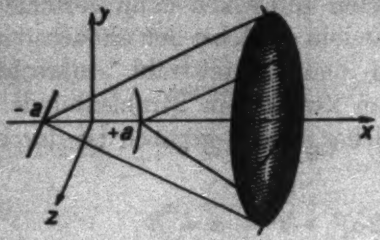


Fig. 1.

Eine astigmatische Welle, für welche die durch Gleichung (1) gegebene Fläche Wellenfläche, d. h. Fläche gleicher Phase ist, wird gekennzeichnet durch die Gleichung

$$u = e^{ik \cdot \varphi(R)} \cdot f(x,y,z); \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda}, \tag{2}$$

wo $f(x, y, z)$ keinen variablen Phasenfaktor mehr enthält und so zu bestimmen ist, daß

$$\Delta u + k^2 u = 0 \tag{3}$$

wird. In der Funktion $\varphi(R)$ treten die Variablen x, y, z nur in der durch Gleichung (1) gegebenen Verbindung auf. Schreiben wir in (2) statt $e^{ik\cdot\varphi(R)}$ einfacher e^{ikR}, setzen also $\varphi(R) = R$, und stellen wir sodann die aus (2) und (3) folgende Differentialgleichung auf, so erkennen wir, daß angenommen werden darf, daß in $f(x, y, z)$ die Koordinaten x und y nur in der Verbindung $\sqrt{(x+a)^2 + y^2} = \bar{\varrho}$ auftreten, daß also $f(x, y, z) = g(\bar{\varrho}, z)$ gesetzt werden darf. Wir erhalten so als Lösung der Schwingungsgleichung (3) die Funktion

$$u = e^{ikR} \cdot g(\bar{\varrho}, z),$$

wo $g(\bar{\varrho}, z)$ als Lösung der partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \bar{\varrho}^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} + \frac{\partial g}{\partial \bar{\varrho}}\left(\frac{1}{\bar{\varrho}} + 2ik \cdot \frac{\bar{\varrho} - 2a}{R-a}\right) + \frac{\partial g}{\partial z} \cdot \frac{2ikz}{R-a}$$
$$+ g(\bar{\varrho}, z) \cdot \frac{2ik}{R-a} \cdot \left(1 - \frac{a}{\bar{\varrho}}\right) = 0$$

$$R - a = \sqrt{(\bar{\varrho} - 2a)^2 + z^2}; \qquad \bar{\varrho} = \sqrt{(x+a)^2 + y^2}$$

zu bestimmen ist.

Wir betrachten nur solche Strahlenbündel, bei denen der Achsenwinkel der Lichtstrahlen (im Sinne der geometrischen

Optik) kleiner als $\pi/2$ bleibt, d. h. wir wollen für das einfallende Strahlenbündel $\bar{\varrho} \neq 0$ voraussetzen. Dann können wir für sehr große Werte von R, also auf der unendlich fernen Wellenfläche (1), als Lösung von (3) ansetzen:

$$u = \frac{e^{ikR}}{R}, \tag{4}$$

denn es wird hierfür ohne jede Vernachlässigung

$$\Delta u + k^2 u = \frac{e^{ikR}}{R} \cdot \left(ik - \frac{1}{R}\right) \cdot \frac{2a}{R-a} \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{\bar{\varrho}}\right).$$

Wollen wir zum Ausdruck bringen, daß unser astigmatisches Strahlenbündel zwei die Achse in den Punkten $(+a, 0, 0)$ bzw. $(-a, 0, 0)$ schneidende Brennlinien besitzt, so hätten wir statt (4) auch als Lösung von (3) für große Werte von R ansetzen können:[1])

$$u = \frac{e^{ikR}}{\sqrt{R^2 - a^2}}.$$

Hierfür wird ohne jede Vernachlässigung

$$\begin{aligned}\Delta u + k^2 u = \frac{e^{ikR}}{\sqrt{R^2 - a^2}} \cdot \Bigg\{ & \frac{2ika}{R-a} \cdot \left(\frac{1}{R+a} - \frac{1}{\bar{\varrho}}\right) \\ & + \frac{2Ra}{(R^2-a^2)^2} \cdot \left(\frac{a}{2R} - 1 + \frac{R+a}{\bar{\varrho}}\right)\Bigg\}.\end{aligned}$$

Dies geht für wenig geöffnete Strahlenbündel über in

$$\Delta u + k^2 u = \frac{e^{ikR}}{\sqrt{R^2 - a^2}} \cdot \frac{a^2}{(R^2 - a^2)^2},$$

da in diesem Falle $\bar{\varrho}$ annähernd gleich $R + a$ wird.

Welchen der beiden angegebenen Werte von u wir auf der unendlich fernen Wellenfläche als Lösung der Schwingungsgleichung (3) annehmen, ist für das folgende Lösungsverfahren unwesentlich, so daß wir (4) zugrunde legen werden.

Wir nehmen nun die unendlich ferne Wellenfläche (1) von einem undurchsichtigen Schirme bedeckt an bis auf den Teil, der der Öffnung unseres Strahlenbündels (im Sinne der geometrischen Optik) entspricht. Diesen Teil denken wir uns von außen mit einer nach den beiden oben angegebenen Brennlinien konvergierenden astigmatischen Welle beleuchtet. Um

---

1) Siehe den vorletzten Absatz des § 12 dieser Arbeit.

den Wert u_P der Funktion u in dem innen liegenden Aufpunkte P zu erhalten, wenden wir die aus dem Greenschen Satze

$$-\int\left(U\cdot\frac{\partial V}{\partial \nu}-V\cdot\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)d\sigma=\int(U\cdot\Delta V-V\cdot\Delta U)\,d\tau$$

folgende Formel

$$u_P=\frac{1}{4\pi}\cdot\int\left\{u\cdot\frac{\partial}{\partial\nu}\left(\frac{e^{-ikr}}{r}\right)-\frac{e^{-ikr}}{r}\cdot\frac{\partial u}{\partial\nu}\right\}d\sigma \tag{5}$$

an, worin ν die nach innen weisende Normale der Begrenzungsfläche, u und $\partial u/\partial\nu$ die Oberflächenwerte bzw. deren nach der inneren Normalen genommenen Ableitungen der der Schwingungsgleichung (3) genügenden Funktion, $d\sigma$ das Flächenelement der Begrenzungsfläche, r den Fahrstrahl vom Aufpunkte P nach $d\sigma$ und u_P den Wert der Funktion u im Aufpunkte P bezeichnet.

Um die Ableitung nach der inneren Normalen der Wellenfläche (Begrenzungsfläche) zu bilden, transformieren wir die in

$$u=\frac{e^{ikR}}{R}\quad\text{und}\quad\frac{e^{-ikr}}{r}$$

auftretenden unabhängigen Variablen x, y, z in drei neue Variablen R, v, w, die so beschaffen sind, daß beim Fortschreiten längs der Normalen der Wellenfläche nur eine von ihnen ihren Wert ändert, die beiden anderen aber unverändert bleiben. Die festen Koordinaten x_P, y_P, z_P des Aufpunktes transformieren wir nicht, da dies die Wahl der R, v, w bzw. ihren Zusammenhang mit den kartesischen Koordinaten x, y, z erschweren würde und es überdies nicht erforderlich ist. Wir setzen:

$$\left\{\begin{aligned} x&=[(R-a)\cdot\cos w+2a]\cdot\cos v-a && (-\infty<R<+\infty)\\ y&=[(R-a)\cdot\cos w+2a]\cdot\sin v && \left(-\frac{\pi}{2}<v<+\frac{\pi}{2}\right)\\ z&=(R-a)\cdot\sin w && \left(-\frac{\pi}{2}<w<+\frac{\pi}{2}\right)\end{aligned}\right. \tag{6}$$

oder, nach R, v, w aufgelöst:

$$\left\{\begin{aligned} R&=\pm\sqrt{[\pm\sqrt{(x+a)^2+y^2}-2a]^2+z^2}+a\\ v&=\operatorname{arctg}\frac{y}{x+a}\\ w&=\operatorname{arctg}\frac{z}{\pm\sqrt{(x+a)^2+y^2}-2a}\,.\end{aligned}\right. \tag{7}$$

Für die Punkte der unendlich fernen Wellenfläche sind die Wurzeln positiv zu nehmen, wenn wir voraussetzen, daß der Ausschnitt auf ihr nur solche Punkte umfaßt, für welche $x > a$ ist. Diese einschränkende Bedingung besagt nur, daß der Achsenwinkel des Strahlenkegels nicht größer als $\pi/2$ ist, eine Forderung, die wir bereits oben vorausgesetzt haben. Die Koordinaten R, v, w seien als Wulstkoordinaten bezeichnet[1]) (Fig. 2).[2])

Schreitet man von der Begrenzungsfläche in Richtung der nach innen weisenden Normalen fort, so ändert sich nur der Wert von R, während v und w unverändert bleiben, so daß

$$\frac{\partial}{\partial \nu} = -\frac{\partial}{\partial R}$$

wird. Da auf der unendlich fernen Wellenfläche

---

[1]) Die Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ lautet in diesen Wulstkoordinaten

$$\frac{\partial^2 u}{\partial R^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \cdot \frac{1}{[(R-a)\cos w + 2a]^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial w^2} \cdot \frac{1}{(R-a)^2}$$
$$+ \frac{\partial u}{\partial R} \cdot \frac{2}{R-a} \cdot \left(1 - \frac{a}{(R-a)\cos w + 2a}\right)$$
$$- \frac{\partial u}{\partial w} \cdot \frac{\sin w}{(R-a)[(R-a)\cos w + 2a]} + k^2 u = 0 .$$

Hieraus folgt, daß u als von v unabhängig angenommen werden kann, also $\partial^2 u/\partial v^2 = 0$. Vernachlässigen wir wegen $R \to \infty$ und $\cos w \neq 0$ das Glied $\frac{a}{(R-a)\cos w + 2a}$ gegen 1, so kann u auch als von w unabhängig angenommen werden, so daß wir so die gewöhnliche Differentialgleichung erhalten

$$\frac{d^2 u}{d R^2} + \frac{2}{R-a} \cdot \frac{d u}{d R} + k^2 u = 0 .$$

Als Lösung dieser Gleichung ergibt sich $u = \frac{e^{ik(R-a)}}{R-a} \approx \frac{e^{ikR}}{R} e^{-ika}$. Hierfür wird

$$\Delta u + k^2 u = -\frac{e^{ik(R-a)}}{R-a}\left(ik - \frac{1}{R-a}\right) \cdot \frac{2a}{R-a} \cdot \frac{1}{\bar{\varrho}} ,$$

wenn $\bar{\varrho} = \sqrt{(x+a)^2 + y^2}$.

[2]) Die Flächen $R = \text{const}$ sind die Wellenflächen des Strahlenbündels; die Flächen $v = \text{const}$ bilden eine Schar von Ebenen, die sich in der einen Brennlinie $x = -a$; $y = 0$ schneiden; die Flächen $w = \text{const}$ entsprechen (einem Teile) der Mantelfläche von Doppelkegeln, die sich alle in der (anderen) Brennlinie $(x+a)^2 + y^2 = 4a^2$; $z = 0$ schneiden, und deren Spitzen auf der Brennlinie $x = -a$; $y = 0$ liegen. Diese bildet also die Achse aller Doppelkegel $w = \text{const}$.

$$(8) \qquad u = \frac{e^{ikR}}{R}$$

war, so wird bis auf Glieder von der Größenordnung R^{-2}

$$(9) \qquad \frac{\partial u}{\partial \nu} = -\frac{\partial u}{\partial R} = -ik \cdot \frac{e^{ikR}}{R}\,.$$

Für die Entfernung r des Aufpunktes $P = (x_P, y_P, z_P)$ vom Oberflächenelement $d\sigma = (x, y, z) = (R, v, w)$ ergibt sich

$$r = \sqrt{(x - x_P)^2 + (y - y_P)^2 + (z - z_P)^2}.$$

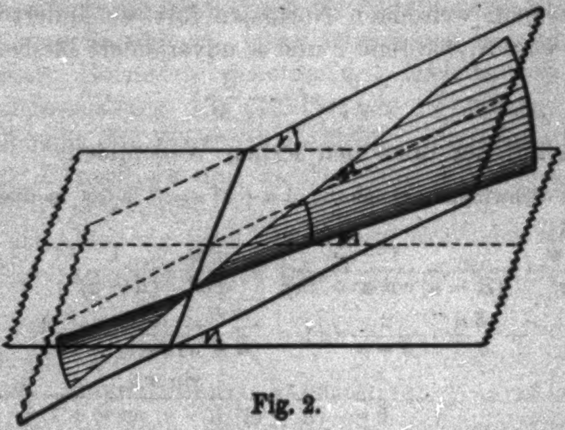


Fig. 2.

Ersetzen wir hierin die Werte x, y, z durch die aus (6) folgenden Werte R, v, w, so ergibt sich in gleicher Näherung wie oben, d. h. bis auf Glieder von der Größenordnung R^{-2}:

$$r = R - \{x_P \cdot \cos v \cdot \cos w + y_P \cdot \sin v \cdot \cos w + z_P \cdot \sin w \\ + a - 2a \cdot \cos w + a \cdot \cos v \cdot \cos w\},$$

so daß

$$(10) \quad \frac{e^{-ikr}}{r} = \frac{e^{-ikR}}{R} \cdot e^{ik[(x_P + a)\cdot \cos v \cos w + y_P \cdot \sin v \cos w + z_P \cdot \sin w - 2a \cdot \cos w]} \cdot e^{ika}$$

und

$$(11) \quad \frac{\partial}{\partial \nu}\left(\frac{e^{-ikr}}{r}\right) = ik \cdot \frac{e^{-ikR}}{R} \\ \cdot e^{ik[(x_P + a)\cdot \cos v \cos w + y_P \cdot \sin v \cos w + z_P \cdot \sin w - 2a \cdot \cos w]} \cdot e^{ika}.$$

Setzen wir nun in Gleichung (5) die in (8), (9), (10), (11) angegebenen Werte ein, so erhalten wir nach einigen Vereinfachungen:

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot e^{ika} \cdot \int e^{ik[(x_P + a)\cos v \cos w + y_P \sin v \cos w + z_P \sin w - 2a \cdot \cos w]}\, d\Omega,$$

wenn wir für $d\sigma/R^2$ wegen $R \to \infty$ das Element $d\Omega$ des Öffnungswinkels setzen.

Beachten wir, daß bei Benutzung der Wulstkoordinaten sich für das Flächenelement $d\sigma$ der Wert ergibt:

$$d\sigma = dv \cdot dw \cdot (R-a) \cdot [(R-a) \cdot \cos w + 2a],$$

so können wir wegen $R \to \infty$ für $d\sigma/R^2$ auch schreiben:

$$\frac{d\sigma}{R^2} = d\Omega = \cos w \, dv \, dw$$

und erhalten so, wenn wir noch den konstanten Phasenfaktor e^{ika} vernachlässigen, für den Wert u_P der Funktion u im Aufpunkte P:

$$(12) \quad u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \iint e^{ik[(x_P+a)\cdot\cos v \cos w + y_P \cdot \sin v \cos w + z_P \cdot \sin w - 2a \cdot \cos w]} \cos w \, dv \, dw,$$

wo das Doppelintegral über den der ganzen Öffnung des unendlich fernen Schirmes entsprechenden Bereich zu erstecken ist, also etwa von $-V$ bis $+V$ und von $-W$ bis $+W$.[1]

Lassen wir in (12) den Auf punkt $P=(x_P, y_P, z_P)$ variieren, so stellt $u_P = u(x_P, y_P, z_P)$ eine strenge Lösung der Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ für ein durch (1) gekennzeichnetes astigmatisches Strahlenbündel dar, da ja wegen

$$\cos^2 v \cdot \cos^2 w + \sin^2 v \cdot \cos^2 w + \sin^2 w = 1$$

der Integrand selbst der Schwingungsgleichung genügt.

Führen wir in (12) neue Integrationsvariable ein durch die Beziehungen:

$$\sin w = \sin\vartheta \sin\varphi; \qquad \cos w = \sqrt{1-\sin^2\vartheta \sin^2\varphi}$$

$$\sin v = \frac{\sin\vartheta\cos\varphi}{\sqrt{1-\sin^2\vartheta\sin^2\varphi}}; \qquad \cos v = \frac{\cos\vartheta}{\sqrt{1-\sin^2\vartheta\sin^2\varphi}},$$

so ergibt sich wegen

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial w}{\partial\varphi} & \frac{\partial v}{\partial\varphi} \\ \frac{\partial w}{\partial\vartheta} & \frac{\partial v}{\partial\vartheta} \end{vmatrix} = \frac{\sin\vartheta}{\sqrt{1-\sin^2\vartheta\sin^2\varphi}},$$

$$(13) \quad u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \iint e^{ik[(x_P+a)\cos\vartheta + y_P \sin\vartheta\cos\varphi + z_P \sin\vartheta\sin\varphi - 2a\sqrt{1-\sin^2\vartheta\sin^2\varphi}]} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$

---

[1] Diese Bemerkung betreffend den Integrationsbereich gilt auch für die späteren Formeln, so daß sie nicht besonders wiederholt ist.

zu integrieren über die Öffnung[1]), also etwa über $0 \leqq \vartheta \leqq \Theta$ und $0 \leqq \varphi \leqq 2\pi$, falls die Randstrahlen den Winkel Θ mit der Achse des Bündels bilden.

Für $a = 0$ geht die durch Gleichung (1) gegebene Wellenfläche, die der Herleitung der Formeln (12) und (13) zugrunde lag, in eine Kugelfläche über, die astigmatische Welle also in eine Kugelwelle. Setzen wir demnach in (12) bzw. (13) $a = 0$, so müssen diese Formeln in die für Kugelwellen gültigen Ausdrücke übergehen. Wir erhalten so z. B. aus (13):

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \iint e^{ik[x_P \cos\vartheta + y_P \sin\vartheta \cos\varphi + z_P \sin\vartheta \sin\varphi]} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, .$$

Daß dieser Wert von u_P mit dem von Debye für Kugelwellen angegebenen übereinstimmt, erkennt man sofort, wenn man die kartesischen Koordinaten des Aufpunktes durch seine Polarkoordinaten ersetzt oder die Integrationsvariablen ϑ, φ den Transformationsgleichungen

$$\begin{aligned} \cos\vartheta &= \cos\alpha = \sqrt{1 - \cos^2\beta - \cos^2\gamma} \\ \sin\vartheta \cos\varphi &= \cos\beta \\ \sin\vartheta \sin\varphi &= \cos\gamma \end{aligned}$$

unterwirft.

Den etwas allgemeineren Fall, daß nur eine der beiden Brennlinien des unendlich schmalen astigmatischen Strahlenbündels auf dem Mittelstrahl senkrecht steht[2]), erhält man sofort, wenn man den unendlich kleinen Integrationsbereich von w in (12) nicht in der Nähe des Wertes $w = 0$, sondern eines anderen Wertes $w = w_0$ wählt.

§ 2.

Wir wollen nunmehr von der im vorigen Paragraphen behandelten astigmatischen Welle zur Zylinderwelle übergehen, die wir ja als eine astigmatische Welle auffassen können, bei der die eine der beiden Brennlinien im Unendlichen liegt. Wir setzen zunächst in (12) des vorigen Paragraphen

---

[1]) Vgl. die diesbezügliche Bemerkung zu (12) sowie vorstehende Anmerkung.

[2]) Nach M. Dufour, Compt. rend. 174. S. 288/289. 1922 ist dies — im Gebiete der Seidelschen Approximationen — der allgemeine Fall, der einem gegen die Achse eines optischzentrierten Systems geneigten Büschel nach dem Durchgang durch das System entspricht. Man erkennt dies auch leicht auf Grund der in § 10 durchgeführten Betrachtungen, wenn wir dort aus der einem rotationssymmetrischen Strahlenbündel entsprechenden Kaustik und den zugehörigen Strahlen ein zur Symmetrieachse schiefes, unendlich schmales Strahlenbündel herausgreifen.

$$x_P + a = \xi_P; \quad y_P = \eta \; ; \quad z_P = \zeta_P.$$

Wir erhalten

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot e^{2ika} \cdot \iint e^{ik[\xi_P \cos v \cos w + \eta_P \sin v \cos w + \zeta_P \sin w + 2a(1-\cos w)]} \cos w \, dv \, dw\,.$$

Wir lassen nun a über alle Grenzen wachsen und gleichzeitig w so abnehmen, daß

$$k\,a\,(1 - \cos w) \ll 1$$

wird.

Es ergibt sich dann:

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot e^{2ika} \cdot dw \cdot \int e^{ik[\xi_P \cdot \cos v + \eta_P \cdot \sin v]} dv\,.$$

Dieser Wert entspricht dem von Debye für die Zylinderwelle angegebenen Ausdruck. Das Differential dw weist darauf hin, daß diese Welle gegenüber einer gewöhnlichen astigmatischen Welle, deren beide Brennlinien im Endlichen liegen, unendlich schwach ist, falls für beide im Unendlichen die Lichtintensität von gleicher Größenordnung angenommen wird.

§ 3.

Wir wollen jetzt ein *beliebiges* Strahlenbündel betrachten und für dieses die Integraldarstellung suchen. Da die geometrisch-optischen Wellenflächen als Flächen gleicher Phase Parallelflächen sind, so ist das Strahlenbündel durch eine von ihnen eindeutig bestimmt. Wir wollen nun voraussetzen, daß die Kaustik ganz im Endlichen liegt oder sich nur nach einer Seite in das Unendliche erstreckt. Diese Voraussetzung wird fast immer erfüllt sein. (Ist sie nicht erfüllt, so gelten die nachfolgenden Überlegungen in ihren wesentlichsten Teilen gleichfalls. Es ergeben sich nur an einigen Stellen bei der Diskussion gewisse Modifikationen.) Wir wählen nun eine der im Endlichen liegenden Wellenflächen so, daß die Kaustik ganz auf der einen Seite von ihr liegt.1) Sie sei in Abhängigkeit von zwei Parametern v und w gegeben durch die Gleichungen

$$x = x(v, w); \quad y = y(v, w); \quad z = z(v, w)$$

oder vektoriell geschrieben, wenn $\mathfrak{r}$ den zu den einzelnen Punkten der ausgewählten Wellenfläche gehörigen Radiusvektor bedeutet:

$$\mathfrak{r} = \mathfrak{r}(v, w). \tag{1}$$

---

1) Vgl. § 10. Diese Wahl bringt gewisse Vereinfachungen mit sich.

Da durch die Fläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(v, w)$ unser Strahlenbündel eindeutig gekennzeichnet ist, so sei sie im Folgenden als „Kennfläche" bezeichnet. Ihre Normale sei $\mathfrak{N}$. Es ist

$$(2) \qquad \mathfrak{N} = \mathfrak{N}(v, w) = \frac{\left[\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial v}\,\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial w}\right]}{\sqrt{\left[\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial v}\,\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial w}\right]^2}} = \frac{[\mathfrak{x}_v\,\mathfrak{x}_w]}{\sqrt{[\mathfrak{x}_v\,\mathfrak{x}_w]^2}}.$$

Die einzelnen Wellenflächen (— im geometrisch-optischen Sinne —) unseres Strahlenbündels lassen sich als Parallelflächen darstellen durch

$$(3) \qquad \mathfrak{x}^* = \mathfrak{x}^*(v, w, R^*) = \mathfrak{x}(v, w) + R^* \cdot \mathfrak{N}(v, w),$$

wenn $\mathfrak{x}^*$ den Radiusvektor nach den einzelnen Punkten der betrachteten Wellenfläche und R^* deren Abstand von der Kennfläche bedeutet. Für $R^* = 0$ ergibt sich diese selbst, während wir für $R^* (= R) \to +\infty$ die im Unendlichen gelegene Wellenfläche erhalten, die unserem Strahlenbündel entspricht. Hieraus ergibt sich auch die positive Richtung von $\mathfrak{N}$.

Wir bezeichnen die dem Werte $R^* = R \to +\infty$ entsprechende Wellenfläche $\mathfrak{x}^* = \mathfrak{x}^*(v, w, R^* = R)$ durch den Vektor $\bar{\mathfrak{x}}$, also:

$$(3^*) \qquad \bar{\mathfrak{x}} = \mathfrak{x}(v, w) + R \cdot \mathfrak{N}(v, w)$$

und nehmen wieder — wie in § 1 — diese unendlich ferne Wellenfläche von einem undurchsichtigen Schirme bedeckt an bis auf den Teil, der der Öffnung des betrachteten Strahlenbündels entspricht. Diesen denken wir uns von außen mit Licht beleuchtet, dessen Wellenfläche unserer unendlich fernen Wellenfläche $\bar{\mathfrak{x}}(v, w, R)$ entspricht, das also nach den zu unserer Kennfläche (1) gehörenden Evolutenschalen (Kaustiken) — im geometrisch-optischen Sinne — konvergiert.

Um den Wert u_P der der Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ genügenden und unser Strahlenbündel darstellenden Funktion u im Aufpunkte P zu erhalten, benutzen wir wieder die Gleichung

$$(4) \qquad u_P = \frac{1}{4\pi} \cdot \int \left[u \cdot \frac{\partial}{\partial \nu}\left(\frac{e^{-ikr}}{r}\right) - \frac{e^{-ikr}}{r} \cdot \frac{\partial u}{\partial \nu} \right] d\sigma.$$

Für die hier auftretenden Oberflächenwerte der Funktion u und ihrer Ableitung nach der inneren Normalen ν können wir mit hinreichender Genauigkeit setzen

$$(5) \qquad u = \frac{e^{ikR}}{R} \quad \text{und} \quad \frac{\partial u}{\partial \nu} = -\frac{\partial u}{\partial R} = -ik \cdot \frac{e^{ikR}}{R}.$$

Wir bestimmen nun die Entfernung r des Aufpunktes P vom Flächenelement $d\sigma$ der unendlich fernen Wellenfläche $\bar{\mathfrak{x}}(v, w, R)$. Es wird, wenn die Lage des Aufpunktes P durch den Vektor $\mathfrak{x}_P$ bestimmt wird,

$$\begin{aligned} r &= |\bar{\mathfrak{x}} - \mathfrak{x}_P| \\ &= \sqrt{(\mathfrak{x}(v, w) + R \cdot \mathfrak{N}(v, w) - \mathfrak{x}_P)^2} \\ &= \sqrt{(R \cdot \mathfrak{N}(v, w) + [\mathfrak{x}(v, w) - \mathfrak{x}_P])^2} \\ &= \sqrt{R^2 + 2R \cdot (\mathfrak{x}(v, w) - \mathfrak{x}_P, \mathfrak{N}(v, w)) + (\mathfrak{x}(v, w) - \mathfrak{x}_P)^2}. \end{aligned}$$

Nun ist, da $R \to \infty$, $|\mathfrak{x}(v, w) - \mathfrak{x}_P| < R$, so daß

$$r = R + (\mathfrak{x}(v, w) - \mathfrak{x}_P, \mathfrak{N}(v, w)) = R - (\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v, w), \mathfrak{N}(v, w)).$$

Es ergibt sich demnach in derselben Näherung wie oben:

$$\frac{e^{-ikr}}{r} = \frac{e^{-ikR}}{R} \cdot e^{ik(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v, w), \mathfrak{N}(v, w))} \tag{6}$$

und entsprechend:

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{e^{-ikr}}{r}\right) = +ik \cdot \frac{e^{-ikR}}{R} \cdot e^{ik(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v, w), \mathfrak{N}(v, w))}. \tag{7}$$

Setzen wir die Werte (5), (6) und (7) in Gleichung (4) ein, so erhalten wir für den Wert u_P der Funktion u im Aufpunkte P, wenn noch wegen $R \to \infty$

$$\frac{d\sigma}{R^2} = d\Omega \tag{8}$$

gesetzt wird, nach einigen Vereinfachungen:

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \int e^{ik(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v, w), \mathfrak{N}(v, w))} \, d\Omega, \tag{9}$$

wo $\mathfrak{x}(v, w)$ und $\mathfrak{N}(v, w)$ von $d\Omega$ abhängig sind. In kartesischen Koordinaten geschrieben lautet Gleichung (9):

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \int e^{ik[x_P \cdot N_x + y_P \cdot N_y + z_P \cdot N_z - x \cdot N_x - y \cdot N_y - z \cdot N_z]} \, d\Omega, \tag{9*}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} x &= x(v, w) \\ y &= y(v, w) \\ z &= z(v, w) \end{aligned}\right\} \quad \text{und} \quad \left\{\begin{aligned} N_x &= N_x(v, w) \\ N_y &= N_y(v, w) \\ N_z &= N_z(v, w) \end{aligned}\right.$$

Lassen wir in (9) den Aufpunkt $P = \mathfrak{x}_P$ variieren, so stellt die Funktion $u_P = u(\mathfrak{x}_P)$ wegen $|\mathfrak{N}(v, w)| = 1$ eine Lösung der Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ dar, und zwar für den Fall, daß das Strahlenbündel nach den beiden zur Fläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(v, w)$ gehörenden Evolutenschalen (Kaustiken) — im geometrisch-optischen Sinne —, die auch ausgeartet sein können, konvergiert.

Da jede der unendlich vielen geometrisch-optischen Wellenflächen des Strahlenbündels als Kennfläche gewählt werden kann, so folgt — rein formal — eine entsprechende Anzahl von Integralausdrücken für das betrachtete Strahlenbündel. Man erkennt aber leicht, daß alle diese so erhaltenen Ausdrücke sich nur um einen konstanten Phasenfaktor unterscheiden. Wählen wir nämlich zunächst die Kennfläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(v, w)$, so ergibt sich für u_P Gleichung (9). Jede der anderen Wellenflächen desselben Strahlenbündels läßt sich aber, da sie der Fläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(v, w)$ parallel ist, nach (3) darstellen durch:

$$\mathfrak{x}^* = \mathfrak{x}^*(v, w, R^*) = \mathfrak{x}(v, w) + R^* \cdot \mathfrak{N}(v, w).$$

Wählen wir diese Fläche $\mathfrak{x}^* = \mathfrak{x}^*(v, w, R^*)$ als Kennfläche des Strahlenbündels, so folgt aus (9):

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \int e^{ik(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}^*(v,w,R^*), \mathfrak{N}(v,w))}\, d\Omega$$

$$= \frac{ik}{2\pi} \cdot e^{-ikR^*} \cdot \int e^{ik(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v,w), \mathfrak{N}(v,w))}\, d\Omega,$$

da ja $(\mathfrak{N}(v, w), \mathfrak{N}(v, w)) = 1$ ist. Der so für u_P erhaltene Ausdruck ist bis auf den Phasenfaktor e^{-ikR^*} mit (9) identisch.

Wir wollen nun noch das in (9) auftretende Differential $d\Omega = \frac{d\sigma}{R^2}$ in Beziehung setzen zu dem Flächenelement der Kennfläche bzw. zu den Differentialen dv, dw der beiden Parameter, die wir uns so gewählt denken, daß sich die Linien, $v = \text{const}$ und $w = \text{const}$ im ganzen Integrationsbereich nirgends berühren, d. h. also, daß zwei benachbarten Punkten des Integrationsbereichs stets zwei verschiedene (benachbarte) Wertepaare (v, w) entsprechen.[1] Es ergibt sich, wenn von jetzt ab $d\sigma$ das Flächenelement der Kennfläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(v, w)$ und $K = K(v, w)$ das Gausssche Krümmungsmaß dieser Fläche bezeichnet, für $d\Omega$:

---

[1] Dies ist z. B. stets der Fall, wenn die Linien $v = \text{const}$, $w = \text{const}$ Krümmungslinien sind, oder — allgemein — ein beliebiges isogonales Kurvensystem bilden.

$$d\Omega = K(v,w)\,d\sigma = K(v,w)\cdot\sqrt{\left[\frac{\partial\mathfrak{x}}{\partial v}\,\frac{\partial\mathfrak{x}}{\partial w}\right]^2}\,dv\,dw \tag{10}$$

$$= \sqrt{\left[\frac{\partial\mathfrak{N}}{\partial v}\,\frac{\partial\mathfrak{N}}{\partial w}\right]^2}\,dv\,dw\,.^{1)}$$

Gleichung (9) in Verbindung mit Gleichung (10) liefert uns also die der Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ genügende Funktion u für irgendein beliebiges Strahlenbündel, das durch eine seiner geometrisch-optischen Wellenflächen ($\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(v, w)$) *gegeben ist.*

Bei spezieller Wahl der Parameter v und w lassen sich die in (10) angegebenen Ausdrücke für $d\,\Omega$ noch etwas umformen. *Sind* beispielsweise *die Kurven $v = const$ und $w = const$ die Krümmungslinien der Kennfläche und überdies v und w so gewählt, daß sie den Bogenlängen dieser Kurven entsprechen*, so ergibt sich, wenn wir die so gewählten Parameter v und w durch s_1 bzw. s_2 und die beiden zugehörigen Krümmungsradien durch $\varrho_1 = \varrho_1(s_1, s_2)$ bzw. $\varrho_2 = \varrho_2(s_1, s_2)$ bezeichnen, für $d\,\Omega$:

$$d\Omega = \frac{d\,s_1}{\varrho_1}\cdot\frac{d\,s_2}{\varrho_2}$$

und demnach für u_P:

$$u_P = \frac{i\,k}{2\pi}\cdot\iint e^{ik(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(s_1, s_2), \mathfrak{N}(s_1, s_2))}\cdot\frac{ds_1\,ds_2}{\varrho_1(s_1, s_2)\cdot\varrho_2(s_1, s_2)}\,, \tag{11}$$

zu integrieren über den der Öffnung des Strahlenbündels entsprechenden Bereich der Variablen s_1 und s_2.

Die gefundene Funktion $u_P = u(x_P, y_P, z_P)$ bleibt Lösung der Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$, wenn man in (9) *einen reellen Faktor $\psi(v, w)$* bzw. in (11): *$\psi(s_1, s_2)$ im Integranden hinzufügt.* Auf der unendlich fernen Fläche, über welche die Integration in (4) ausgeführt wurde, ergibt sich dann eine variable, durch ψ^2 gemessene Intensität der Welle. Physikalisch wird dieser Fall verwirklicht, wenn das Strahlenbündel durch eine absorbierende Schicht veränderlicher Dicke bzw. von örtlich veränderlichem Absorptionskoeffizienten hindurchgestrahlt wird.

§ 4.

Um die im vorigen Paragraphen für den Fall eines beliebigen Strahlenbündels erhaltene Formel auf eine beliebige

---

1) $\mathfrak{N}$ hat für die Einheitskugel (— Krümmungsmaß gleich eins —) dieselbe Bedeutung wie $\mathfrak{x}$ für die Kennfläche.

Zylinderwelle zu übertragen, gehen wir aus von der spezialisierten Form (11) des § 8 und setzen zunächst voraus, daß wir ein Strahlenbündel zu behandeln haben, bei dem $\varrho_1(s_1, s_2)$ im ganzen Integrationsbereich konstant ist. Dann können wir $\varrho_1(s_1, s_2)$ — da ja u_P nur bis auf einen konstanten Faktor bestimmt ist — vernachlässigen. Wir erhalten für den so charakterisierten Spezialfall

$$(1) \qquad u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \iint e^{ik(\mathfrak{r}_P - \mathfrak{r}(s_1, s_2), \mathfrak{N}(s_1, s_2))} \frac{ds_1 \cdot ds_2}{\varrho_2(s_1, s_2)}.$$

Bei einer beliebigen Zylinderwelle läuft die eine Schar der Krümmungslinien ($s_1 = \text{const}$) der Achse des Zylinders parallel, und es ist $\varrho_1 = \text{const}$. Wir nehmen das Koordinatensystem (x, y, z) so an, daß die z-Achse der Zylinderachse parallel ist, so daß $s_1 = z$ wird. Für s_2 schreiben wir nunmehr s. Dann wird

$$\mathfrak{r}(s_1, s_2) = \{x(s);\ y(s);\ z\}; \quad \mathfrak{N}(s_1, s_2) = \{N_x(s);\ N_y(s);\ 0\};$$
$$\varrho_2(s_1, s_2) = \varrho(s).$$

Die Projektion des Vektors $\mathfrak{r}(s_1, s_2)$ auf die $x\,y$-Ebene bezeichnen wir durch $\mathfrak{r}(s) = \{x(s);\ y(s)\}$. Entsprechend können wir für $\mathfrak{N}(s_1, s_2)$ schreiben $\mathfrak{N}(s)$ und erhalten so für u_P nach Ausführung der Integration über z von $-A$ bis $+A$

$$(2) \qquad u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot 2A \cdot \int e^{ik(\mathfrak{r}_P - \mathfrak{r}(s), \mathfrak{N}(s))} \frac{ds}{\varrho(s)}\ \text{[1]}),$$

wo $\mathfrak{r}_P$ jetzt der in der $x\,y$-Ebene liegende Vektor ist, der der Projektion des nach dem Aufpunkt P hingezogenen Radiusvektors auf die $x\,y$-Ebene entspricht.

Für eine Kreiszylinderwelle wird $\varrho(s) = \text{const}$ und — wenn wir noch $s/\varrho = \varphi$ setzen —

$$\mathfrak{r}(s) = \{\varrho \cdot \cos\varphi;\ \varrho \cdot \sin\varphi\}; \quad \mathfrak{N}(s) = \{\cos\varphi;\ \sin\varphi\}; \quad \frac{ds}{\varrho(s)} = d\varphi,$$

so daß sich wieder die von **Debye** für die ebene Kreiszylinderwelle angegebene Formel ergibt:

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot 2A \cdot e^{-ik\varrho} \cdot \int e^{ik[x_P \cos\varphi + y_P \sin\varphi]}\, d\varphi.$$

---

[1] Da in (2) die z-Koordinate des Aufpunktes vollständig herausfällt, so kann (2) — angewandt auf eine *räumliche* Zylinderwelle — nur für solche Aufpunkte gelten, die hinreichend weit von den Grenzen $z = +A$ bzw. $z = -A$ entfernt sind, und für die gleichzeitig $-A < z < +A$ ist.

Um von (2) zu der für ein *beliebiges* ebenes Strahlenbündel geltenden Debye-Fischerschen Formel

$$u_P = \text{const.} \cdot \int e^{ik[r_P' \cdot \cos(\varphi_P' - \varphi) + s^*]} \, d\varphi \tag{3}$$

zu gelangen (vgl. Einleitung), verfahren wir folgendermaßen. Das skalare Produkt $(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(s), \mathfrak{N}(s))$ der Formel (2) ist die Projektion des Vektors $\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(s)$ auf den durch den Punkt $\mathfrak{x}(s)$ gehenden Lichtstrahl (Fig. 3), d. h. die längs dieses Lichtstrahles gemessene Entfernung des Punktes N von dem Schnittpunkte Q des betreffenden Lichtstrahles mit der Kennfläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(s)$. Andererseits ist $r_P' \cdot \cos(\varphi_P' - \varphi)$ die Entfernung des Punktes N vom Berührungspunkt B des betreffenden Lichtstrahles mit der zu unserem Strahlenbündel gehörenden Kaustik. Da die Wellenfläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(s)$ Evolvente der Kaustik ist, so wird $s^* + \overline{BQ} = \text{const}$ für das ganze Integrationsgebiet, und wir erhalten:

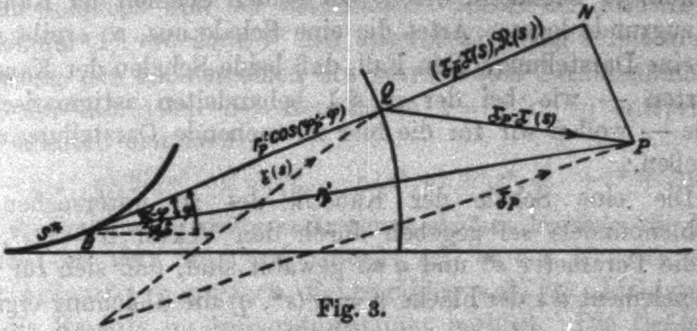

N
$(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(s), \mathfrak{N}(s))$
Q
$\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(s)$
P
$r_P' \cos(\varphi_P' - \varphi)$
$\mathfrak{x}(s)$
r_P'
$\mathfrak{x}_P$
s^*
B

Fig. 3.

$$\begin{aligned} r_P' \cdot \cos(\varphi_P' - \varphi) + s^* &= s^* + \overline{BN} = s^* + \overline{BQ} + \overline{QN} \\ &= \text{const.} + (\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(s), \mathfrak{N}(s)). \end{aligned}$$

Da außerdem $\frac{ds}{\varrho(s)} = d\varphi$ ist, so unterscheiden sich die beiden Formeln (2) und (3) nur um einen konstanten Phasenfaktor.

§ 5.

Um die in § 3 abgeleitete Formel, die für ein beliebiges Strahlenbündel gilt, anwenden zu können, muß die Gleichung einer der geometrisch-optischen Wellenflächen, der Kennfläche des Strahlenbündels, bekannt sein, während die Anwendung der für den ebenen Fall geltenden Debye-Fischerschen Formel die Kenntnis der Gleichung der geometrisch-optischen Kaustik voraussetzt. Wir hatten in § 4 die Identität unserer auf den ebenen Fall übertragenen Formel mit der von Debye-Fischer nachgewiesen. Es soll nunmehr die in § 8 angegebene Formel so umgeformt werden, daß auch für den räumlichen Fall die Kennfläche durch die geometrisch-optische Kaustik des Strahlenbündels ersetzt wird. Hierbei ist zu beachten, daß die Kaustik im allgemeinen aus zwei Schalen besteht, die jedoch in gewissen Fällen ausarten können. Im allgemeinen werden wir daher zwei formal verschiedene Formeln erhalten, je nachdem, welche der beiden Schalen der Kaustik wir zugrunde legen. Artet die eine Schale aus, so ergibt sich nur *eine* Darstellung. Den Fall, daß beide Schalen der Kaustik ausarten — wie bei der in § 1 behandelten astigmatischen Welle — wollen wir für die hier zu suchende Darstellung ausschließen.

Die eine Schale der Kaustik des zu untersuchenden Strahlenbündels sei gegeben durch den Vektor $\mathfrak{y} = \mathfrak{y}(s^*, q)$, wo die Parameter s^* und q so gewählt sind, daß sich für das Bogenelement ds der Fläche $\mathfrak{y} = \mathfrak{y}(s^*, q)$ die Gleichung ergibt:

$$ds^2 = ds^{*2} + \left(\frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial q}\right)^2 \cdot dq^2.$$

Geometrisch bedeutet dies: Die Kurven $q = \text{const}$ sind geodätische Linien, die Kurven $s^* = \text{const}$ deren orthogonale Trajektorien, und zwar ist s^* die Bogenlänge der geodätischen Linien $q = \text{const}$, gemessen von der orthogonalen Trajektorie $s^* = 0$ bis zum Punkte (s^*, q), d. h. s^* ist der normalgeodätische Abstand des Punktes (s^*, q) von der Kurve $s^* = 0$.[1] Um eine Fläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(s^*, q)$ zu finden, zu der die gegebene Fläche $\mathfrak{y} = \mathfrak{y}(s^*, q)$ die eine der Evolutenschalen ist, haben wir die Gleichung anzusetzen

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(s^*, q) = \mathfrak{y}(s^*, q) - (s^* + \text{const}) \cdot \frac{\partial \mathfrak{y}(s^*, q)}{\partial s^*}. \tag{1}$$

Soll nun die Fläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(s^*, q)$ die Kennfläche unseres Strahlenbündels sein, so müssen wir unsere Kurven $s^* = \text{const}$ bzw. $q = \text{const}$ noch speziellen Bedingungen unterwerfen. Wir müssen nämlich beachten, daß wir zu der Kennfläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(s^*, q)$ unseres Strahlenbündels nur dann gelangen, wenn wir die Parameter (s^*, q) so wählen, daß die in Richtung der Kurven $q = \text{const}$ an die Fläche $\mathfrak{y}(s^*, q)$ gelegten Tangenten $\partial\mathfrak{y}(s^*, q)/\partial s^*$ mit den geometrisch-optischen Lichtstrahlen unseres Strahlenbündels zusammenfallen. Da sich durch jeden Punkt einer Fläche in vorgegebener Richtung stets eine und nur eine geodätische Linie legen läßt, so ist die entsprechende Wahl der Parameter s^* und q eindeutig möglich.[1] Wir setzen nun voraus, daß die Wahl in dem genannten Sinne getroffen ist. Dann besteht also zwischen der Kennfläche unseres Strahlenbündels und der betreffenden Schale der Kaustik die Beziehung (1), wo $\partial\mathfrak{y}/\partial s^*$ den absoluten Betrag 1 hat und in Richtung den Lichtstrahlen des betrachteten Strahlenbündels, d. h. den Normalen der Kennfläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(s^*, q)$ entspricht. Wir erhalten demnach:

---

[1] Vgl. Knoblauch, Einleitung in die Theorie der krummen Flächen, Leipzig 1888, S. 228ff.

$$(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(s^*, q), \mathfrak{N}(s^*, q)) = (\mathfrak{x}_P - \mathfrak{y}(s^*, q), \mathfrak{N}(s^*, q)) + s^* + \text{const}.$$

Nun bedeutet das rechts auftretende skalare Produkt die Projektion des vom Integrationspunkt (s^*, q) der Kaustik nach dem Aufpunkt gezogenen Fahrstrahles auf *den* Lichtstrahl, der die Kaustik im Integrationspunkt berührt. Die Größe s^* ist die Bogenlänge der geodätischen Linie, die in Richtung des betreffenden Lichtstrahles durch den Integrationspunkt der Kaustik hindurchgeht, gerechnet von ihrem Schnitt mit derjenigen orthogonalen Trajektorie, der — willkürlich — der Wert $s^* = 0$ zugeordnet wurde.

Wir können nun wieder beliebige Parameter (v, w) annehmen; dann erhalten wir für u_P — von einem konstanten Phasenfaktor abgesehen —

$$(2)\quad u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \iint e^{ik[(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{y}(v,w), \mathfrak{N}(v,w)) + s^*(v,w)]} \cdot \sqrt{\left[\frac{\partial\mathfrak{N}}{\partial v}, \frac{\partial\mathfrak{N}}{\partial w}\right]^2}\, dv\, dw$$

oder in Analogie zu der für ein ebenes Strahlenbündel geltenden Formel von Debye-Fischer:

$$(3)\quad \begin{cases} u_P = \dfrac{ik}{2\pi} \\ \cdot \displaystyle\iint e^{ik[r_P'(\cos\vartheta_P'\cos\vartheta + \sin\vartheta_P'\sin\vartheta\cos(\varphi_P' - \varphi)) + s^*]} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi, \end{cases}$$

wenn $\mathfrak{N}(v, w) = \{\cos\vartheta, \sin\vartheta\cos\varphi, \sin\vartheta\sin\varphi\}$ gesetzt wird. In (3) bedeuten $(r_P'\ \vartheta_P', \varphi_P')$ die Polarkoordinaten des Aufpunktes P, bezogen auf ein Koordinatensystem, dessen Ursprungspunkt im Integrationspunkt der Kaustik liegt, d. h. in dem Punkte, in dem der zum Wertepaar (ϑ, φ) gehörige Lichtstrahl die betreffende Schale der Kaustik berührt, und das aus dem ursprünglichen System (r, ϑ, φ) durch Parallelverschiebung hervorgeht. $s^* = s^*(\vartheta, \varphi)$ ist die Bogenlänge der im oben angegebenen Sinne definierten geodätischen Linien der betreffenden Schale der Kaustik.

---

[1] Abgesehen von einer — unwesentlichen — additiven Konstanten.

Bei achsensymmetrischen Strahlenbündeln — und um solche handelt es sich in der Praxis wohl meistens — artet die eine Schale der Kaustik aus. Sie fällt mit einem Teile der Achse des Strahlenbündels zusammen. Die andere Schale der Kaustik ist dann gleichfalls achsensymmetrisch. In dem dem Werte $\vartheta = 0$ entsprechenden Punkte besitzt sie eine Spitze. Die orthogonal-geodätischen Linien der betreffenden nicht ausgearteten Kaustikschale gehen dann über in polar-geodätische. Als Kurve $s^* = 0$ können wir hier die Spitze der Kaustik wählen, so daß die Bogenlänge $s^*(\vartheta, \varphi)$ von der Spitze der Kaustik aus zu messen ist.

§ 6.

Wir hatten in § 3 gesehen, daß sich jedes beliebige (astigmatische) Strahlenbündel darstellen läßt in der Form

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \int e^{ik(\mathfrak{r}_P - \mathfrak{r}(v,w), \mathfrak{N}(v,w))} \cdot \psi(v, w)\, d\Omega, \qquad (\psi \text{ reell})$$

wofür wir auch schreiben können:

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \iint e^{ik[x_P \cdot \alpha + y_P \cdot \beta + z_P \cdot \gamma - (x \cdot \alpha + y \cdot \beta + z \cdot \gamma)]} \cdot \psi(\beta, \gamma) \frac{d\beta\, d\gamma}{\alpha}, \qquad (\psi \text{ reell})$$

worin

$$x = x(\beta, \gamma); \; y = y(\beta, \gamma); \; z = z(\beta, \gamma) \text{ und } \alpha = \sqrt{1 - \beta^2 - \gamma^2}$$

ist. Wir wollen nun zeigen, daß auch jedes Integral der Form

$$\frac{ik}{2\pi} \cdot \iint e^{ik[x_P \cdot \alpha + y_P \cdot \beta + z_P \cdot \gamma - f(\beta, \gamma)]} \cdot \psi(\beta, \gamma) \frac{d\beta\, d\gamma}{\alpha}, \qquad (\psi \text{ reell})$$

wo $f(\beta, \gamma)$ eine beliebige Funktion der Integrationsvariablen (β, γ) ist, sich als Darstellung eines astigmatischen Strahlenbündels deuten läßt. Wir haben dazu nur drei Funktionen $x(\beta, \gamma)$; $y(\beta, \gamma)$; $z(\beta, \gamma)$ so zu bestimmen, daß

$$(1) \qquad x(\beta, \gamma) \cdot \alpha + y(\beta, \gamma) \cdot \beta + z(\beta, \gamma) \cdot \gamma = f(\beta, \gamma)$$

ist, und daß ferner die aus den partiellen Ableitungen dieser Funktionen nach β und γ gebildeten Vektoren

$$\left\{\frac{\partial x}{\partial \beta}; \frac{\partial y}{\partial \beta}; \frac{\partial z}{\partial \beta}\right\} \quad \text{und} \quad \left\{\frac{\partial x}{\partial \gamma}; \frac{\partial y}{\partial \gamma}; \frac{\partial z}{\partial \gamma}\right\}$$

auf dem Vektor (α; β; γ) senkrecht stehen. Geometrisch gibt uns Gleichung (1) die Gesamtheit aller an die Wellenfläche gelegten Tangentialebenen. Die Wellenfläche selbst bildet also die Enveloppe jener Ebenenschar. Um ihre Gleichung zu erhalten, differenzieren wir (1) nach β und γ und erhalten, da ja

$$\frac{\partial x}{\partial \beta} \cdot \alpha + \frac{\partial y}{\partial \beta} \cdot \beta + \frac{\partial z}{\partial \beta} \cdot \gamma = 0$$

und auch

$$\frac{\partial x}{\partial \gamma} \cdot \alpha + \frac{\partial y}{\partial \gamma} \cdot \beta + \frac{\partial z}{\partial \gamma} \cdot \gamma = 0$$

ist, die beiden Gleichungen

$$-x(\beta, \gamma) \cdot \frac{\beta}{\alpha} + y(\beta, \gamma) = \frac{\partial f(\beta, \gamma)}{\partial \beta} \tag{2}$$

$$-x(\beta, \gamma) \cdot \frac{\gamma}{\alpha} + z(\beta, \gamma) = \frac{\partial f(\beta, \gamma)}{\partial \gamma}. \tag{3}$$

Aus (1), (2) und (3) folgt dann sofort

$$\begin{aligned} x(\beta,\gamma) &= \alpha \cdot \left[f(\beta,\gamma) - \beta \cdot \frac{\partial f(\beta,\gamma)}{\partial \beta} - \gamma \cdot \frac{\partial f(\beta,\gamma)}{\partial \gamma}\right] \\ y(\beta,\gamma) &= \beta \cdot \left[f(\beta,\gamma) - \left(\beta - \frac{1}{\beta}\right) \cdot \frac{\partial f(\beta,\gamma)}{\partial \beta} - \gamma \cdot \frac{\partial f(\beta,\gamma)}{\partial \gamma}\right] \\ z(\beta,\gamma) &= \gamma \cdot \left[f(\beta,\gamma) - \beta \cdot \frac{\partial f(\beta,\gamma)}{\partial \beta} - \left(\gamma - \frac{1}{\gamma}\right) \cdot \frac{\partial f(\beta,\gamma)}{\partial \gamma}\right]. \end{aligned}$$

Ist z. B.

$$f(\beta, \gamma) = a \cdot \alpha + b \cdot \beta + c \cdot \gamma + d,$$

so folgt

$$x = a + \alpha \cdot d; \; y = b + \beta \cdot d; \; z = c + \gamma \cdot d.$$

Dies ist die Paramaterdarstellung einer Kugel vom Radius d und dem Mittelpunkt (a, b, c). Wir erhalten also in diesem Falle die Darstellung einer nach dem Brennpunkte (a, b, c) hin konvergierenden Kugelwelle, wie man dies auch sofort direkt erkennt.

Da sich der von E. T. Whittaker[1]) als allgemeine Lösung der Schwingungsgleichung angegebene Ausdruck

$$\iint e^{ik[x_P \cdot \alpha(v, w) + y_P \cdot \beta(v, w) + z_P \cdot \gamma(v, w)]} \cdot \varphi(v, w)\, dv\, dw$$

---

1) E. T. Whittaker, Math. Ann. 57. S. 333/355. 1903.

von dem hier behandelten nicht wesentlich unterscheidet, so läßt sich jedem beliebigen Wellenvorgang eindeutig ein geometrisch-optisches Problem zuordnen.

Wir wollen noch die Gleichungen zur Bestimmung der Kennfläche eines Strahlenbündels hier angeben, wenn dieses gegeben ist durch

$$u_P = \frac{i\,k}{2\pi} \cdot \int\limits_0^{2\pi} \int\limits_0^{\Theta} e^{i\,k\,[x_P \cos\vartheta + y_P \sin\vartheta \cos\varphi + z_P \sin\vartheta \sin\varphi - f(\vartheta,\varphi)]} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi.$$

In derselben Art wie oben erhalten wir für die zugehörige Kennfläche:

$$\begin{aligned} x = x(\vartheta,\varphi) &= +\cos\vartheta \cdot f(\vartheta,\varphi) - \sin\vartheta \cdot \frac{\partial f(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta} \\ y = y(\vartheta,\varphi) &= +\sin\vartheta \cdot \cos\varphi \cdot f(\vartheta\,\varphi) \\ &\qquad + \cos\vartheta \cdot \cos\varphi \cdot \frac{\partial f(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta} - \frac{\sin\varphi}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial f(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi} \\ z = z(\vartheta,\varphi) &= +\sin\vartheta \cdot \sin\varphi \cdot f(\vartheta,\varphi) \\ &\qquad + \cos\vartheta \cdot \sin\varphi \cdot \frac{\partial f(\vartheta,\varphi)}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\varphi}{\sin\vartheta} \cdot \frac{\partial f(\vartheta,\varphi)}{\partial\varphi}. \end{aligned}$$

Die übrigen Wellenflächen des betrachteten Strahlenbündels ergeben sich, indem man in diesen Gleichungen $f(\vartheta,\varphi)$ ersetzt durch $f(\vartheta,\varphi) + \text{const.}$

§ 7.

Wir wollen nun die in § 3 für ein Strahlenbündel von beliebiger Gestalt — aber von für alle Strahlrichtungen konstanter Intensität — angegebene Formel

$$u_P = \frac{i\,k}{2\pi} \cdot \int e^{i\,k\,(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v,w),\, \mathfrak{N}(v,w))} \, d\Omega \tag{1}$$

auf einige spezielle Fälle anwenden. Man erkennt leicht, daß sich aus (1) für die Kugelwelle sowie für die Kreiszylinderwelle die von **Debye** hergeleiteten Ausdrücke ergeben. Dasselbe gilt auch für das von **Fischer** in der genannten Arbeit betrachtete „ebene Strahlenbündel mit sphärischer Aberration“, dessen Kaustik der Gleichung $y^2 = \frac{8}{27\,b} \cdot x^3$ genügt. Eine der Wellenflächen (Wellenlinien) dieses ebenen Strahlenbündels ist die Parabel $x = -b + \frac{b}{2}\,\mathrm{tg}^2\,\vartheta;\; y = -b \cdot \mathrm{tg}\,\vartheta$. Wir wählen diese zur Kennfläche und erhalten:

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \int_0^{\Theta} e^{ik\left[x_P \cdot \cos\vartheta + y_P \cdot \sin\vartheta + b \cdot \cos\vartheta + \frac{b}{2} \cdot \frac{\sin^2\vartheta}{\cos\vartheta}\right]} d\vartheta,$$

was wegen

$$b \cdot \cos\vartheta + \frac{b}{2} \cdot \frac{\sin^2\vartheta}{\cos\vartheta} = \frac{b}{2} \cdot \left(\cos\vartheta + \frac{1}{\cos\vartheta}\right) = \frac{b}{2} \cdot \frac{(1-\cos\vartheta)^2}{\cos\vartheta} + b$$

mit der **Fischerschen** Formel identisch ist.

Wir betrachten nunmehr das diesem ebenen Strahlenbündel analoge achsensymmetrische räumliche Strahlenbündel mit sphärischer Aberration, dessen beide Kaustikschalen den Gleichungen genügen:

$$y_1^2 + z_1^2 = \frac{8}{27b} \cdot x_1^3 \quad \text{bzw.} \quad y_2^2 + z_2^2 = 0.$$

Unter seinen Wellenflächen befindet sich das Rotationsparaboloid

$$x = -b + \frac{b}{2} \cdot \mathrm{tg}^2\vartheta; \quad y = -b \cdot \mathrm{tg}\,\vartheta \cdot \cos\varphi; \quad z = -b \cdot \mathrm{tg}\,\vartheta \cdot \sin\varphi.$$

Für u_P erhalten wir dann:

$$\text{2)} \begin{cases} u_P = \dfrac{ik}{2\pi} \\ \cdot \displaystyle\int_0^{\Theta}\int_0^{2\pi} e^{ik\left[x_P \cdot \cos\vartheta + y_P \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi + z_P \cdot \sin\vartheta \cdot \sin\varphi + \frac{b}{2}\left(\cos\vartheta + \frac{1}{\cos\vartheta}\right)\right]} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi, \end{cases}$$

$$(2^*) \begin{cases} u_P = ik \\ \cdot \displaystyle\int_0^{\Theta} J_0(k\varrho_P \sin\vartheta) \cdot e^{ik\left[x_P \cdot \cos\vartheta + \frac{b}{2}\left(\cos\vartheta + \frac{1}{\cos\vartheta}\right)\right]} \sin\vartheta \, d\vartheta, \end{cases}$$

worin $\varrho_P = \sqrt{y_P^2 + z_P^2}$ und $J_0(k\varrho_P \sin\vartheta)$ die Besselsche Zylinderfunktion erster Art nullter Ordnung vom Argument $k\varrho_P \sin\vartheta$ ist.

Entwickeln wir $\cos\vartheta$ und $1/\cos\vartheta$ nach Potenzen von $\sin\vartheta$

$$(3) \begin{cases} \cos\vartheta = 1 - \frac{1}{2}\sin^2\vartheta - \frac{1}{8}\sin^4\vartheta - \frac{1}{16}\sin^6\vartheta - \frac{5}{128}\sin^8\vartheta - \ldots \\ \dfrac{1}{\cos\vartheta} = 1 + \frac{1}{2}\sin^2\vartheta + \frac{3}{8}\sin^4\vartheta + \frac{5}{16}\sin^6\vartheta + \frac{35}{128}\sin^8\vartheta + \ldots \end{cases}$$

und ersetzen in (2) den im Exponenten des Integranden auftretenden von der sphärischen Aberration herrührenden Ausdruck $\frac{b}{2}\left(\cos\vartheta + \frac{1}{\cos\vartheta}\right)$ durch die ersten Glieder der Entwicklung nach $\sin\vartheta$, schreiben also1):

---

1) Den konstanten Phasenfaktor e^{ikb} vernachlässigen wir, da er ohne Bedeutung ist.

$$(4)\quad \begin{cases} u_P = \dfrac{i\,k}{2\,\pi} \\ \cdot \displaystyle\int\limits_0^{\Theta}\int\limits_0^{2\pi} e^{i\,k\left[x_P \cos\vartheta + y_P \sin\vartheta\cos\varphi + z_P \sin\vartheta\sin\varphi + \frac{b}{8}\sin^4\vartheta\right]} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \end{cases}$$

$$(4^*)\quad u_P = i\,k \cdot \int\limits_0^{\Theta} J_0(k\,\varrho_P \sin\vartheta) \cdot e^{i\,k\left[x_P \cos\vartheta + \frac{b}{8}\sin^4\vartheta\right]} \sin\vartheta\, d\vartheta\,,$$

so ist dies der exakte mathematische Ausdruck für ein Strahlenbündel, dessen Kennfläche nach § 6 den Gleichungen genügt:

$$x = \frac{3}{8}\,b \cdot \sin^4\vartheta\,\cos\vartheta;\quad y = -\frac{b}{8} \cdot \sin^3\vartheta\,\cos\varphi\,(4 - 3\sin^2\vartheta);$$

$$z = -\frac{b}{8} \cdot \sin^3\vartheta\,\sin\varphi\,(4 - 3\sin^2\vartheta).$$

Die Gleichungen der übrigen Wellenflächen dieses Strahlenbündels lauten entsprechend:

$$x = \frac{b}{8} \cdot \cos\vartheta\,(3\sin^4\vartheta + \text{const});$$

$$y = \frac{b}{8} \cdot \sin\vartheta\,\cos\varphi\,(-4\sin^2\vartheta + 3\sin^4\vartheta + \text{const});$$

$$z = \frac{b}{8} \cdot \sin\vartheta\,\sin\varphi\,(-4\sin^2\vartheta + 3\sin^4\vartheta + \text{const}).$$

Für kleine Werte von ϑ stimmen die beiden durch (2) und (4) dargestellten Strahlenbündel überein, wie aus (3) unmittelbar folgt. Wir stellen noch für das zuletzt betrachtete Strahlenbündel, für welches wir unten die Auswertung des zugehörigen Integralausdruckes (4) durchführen werden, die Gleichungen der Brennflächen auf. Wir bezeichnen die beiden Hauptkrümmungsradien wieder wie oben durch ϱ_1 bzw. ϱ_2. Dann ergibt sich zunächst:

$$\varrho_1 = \frac{3}{8}\,b \cdot \sin^2\vartheta \cdot (4 - 5\sin^2\vartheta)$$

und

$$\varrho_2 = \frac{1}{8}\,b \cdot \sin^2\vartheta \cdot (4 - 3\sin^2\vartheta)$$

und demnach für die Brennflächen:

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{3}{2}\,b \cdot \sin^2\vartheta\,\cos^3\vartheta \\ y_1 &= \frac{1}{2}\,b \cdot \sin^3\vartheta\,\cos\varphi\,(2 - 3\sin^2\vartheta) \\ z_1 &= \frac{1}{2}\,b \cdot \sin^3\vartheta\,\sin\varphi\,(2 - 3\sin^2\vartheta) \end{aligned}\right\}\ \text{und}\ \left\{\begin{aligned} x_2 &= \frac{1}{2}\,b \cdot \sin^2\vartheta\,\cos\vartheta \\ y_2 &= 0 \\ z_2 &= 0\,. \end{aligned}\right.$$

Fig. 4 zeigt den Schnitt dieser Brennflächen mit einer durch die Achse des Strahlenbündels gelegten Ebene. Außerdem ist — gestrichelt — noch die Kennfläche des Strahlenbündels angedeutet. Wie man aus den Gleichungen der Brennflächen und auch aus der Fig. 4 ersieht, handelt es sich hier um ein achsensymmetrisches Strahlenbündel (— die zweite Schale der Kaustik ist ausgeartet und fällt mit einem Teil der Achse des Bündels zusammen —), das für einen Achsenwinkel von 90⁰ „sphärisch korrigiert“ ist, da x_2 sowohl für $\vartheta = 0$ als auch für $\vartheta = \pi/2$ den Wert Null annimmt.

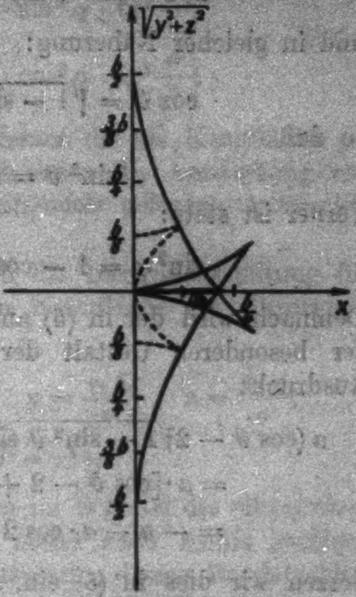


Fig. 4.

Wenden wir jetzt die allgemeine Formel (1) auf das in § 1 behandelte spezielle astigmatische Strahlenbündel an, so läßt sich leicht zeigen, daß sich wieder die oben erhaltenen Resultate ergeben. Setzen wir die Gleichungen der Kennfläche des betreffenden astigmatischen Strahlenbündels etwa an in der Form:

$$x = (d-a)\cdot\cos\vartheta + \frac{2a\cdot\cos\vartheta}{\sqrt{1-\sin^2\vartheta\,\sin^2\varphi}} - a$$

$$y = (d-a)\cdot\sin\vartheta\cos\varphi + \frac{2a\cdot\sin\vartheta\cos\varphi}{\sqrt{1-\sin^2\vartheta\,\sin^2\varphi}}$$

$$z = (d-a)\cdot\sin\vartheta\sin\varphi\,,$$

worin d eine beliebige Konstante bezeichnen mag und $2a$ wieder den auf der Achse des Bündels gemessenen Abstand der beiden zu Brennlinien ausgearteten Evolutenschalen bezeichnet. Die beiden Brennlinien schneiden die Achse ($y = z = 0$) in den Punkten $x = +a$ bzw. $x = -a$. Es ergibt sich für u_P unter Vernachlässigung des konstanten Phasenfaktors $e^{ik(a-d)}$ wie in § 1:

$$(5)\quad u_P = \frac{ik}{2\pi}\cdot\int\limits_0^{\Theta}\int\limits_0^{2\pi} e^{ik\left[(x_P+a)\cos\vartheta + y_P\sin\vartheta\cos\varphi + z_P\sin\vartheta\sin\varphi - 2a\cdot\sqrt{1-\sin^2\vartheta\sin^2\varphi}\right]}\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi.$$

Für kleine Öffnungswinkel des Strahlenbündels, d. h. solange $\sin 2\Theta < 1$ ist, können wir schreiben:

$$2\sqrt{1-\sin^2\vartheta\sin^2\varphi} = 2 - \sin^2\vartheta\sin^2\varphi$$

und in gleicher Näherung:

$$\cos\vartheta = \sqrt{1-\sin^2\vartheta} = 1 - \tfrac{1}{2}\sin^2\vartheta,$$

so daß

$$\sin^2\vartheta = 2\cdot(1-\cos\vartheta).$$

Ferner ist stets:

$$\sin^2\varphi = 1 - \cos^2\varphi = \tfrac{1}{2}(1-\cos 2\varphi).$$

Demnach wird der in (5) auftretende vom Astigmatismus und der besonderen Gestalt der beiden Brennlinien herrührende Ausdruck:

$$\begin{aligned} a\,(\cos\vartheta - 2\sqrt{1-\sin^2\vartheta\sin^2\varphi}) &\\ &= a\cdot[\cos\vartheta - 2 + (1-\cos\vartheta) - \cos 2\varphi\,(1-\cos\vartheta)] \\ &= -a - a\cdot\cos 2\varphi\,(1-\cos\vartheta). \end{aligned}$$

Setzen wir dies in (5) ein, so erhalten wir, wenn wir wieder den konstanten Phasenfaktor e^{-ika} fortlassen:

$$u_P = \frac{ik}{2\pi}\cdot\int\limits_0^{\Theta}\int\limits_0^{2\pi} e^{ik[x_P\cos\vartheta + y_P\sin\vartheta\cos\varphi + z_P\sin\vartheta\sin\varphi - a\cos 2\varphi(1-\cos\vartheta)]}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi. \tag{6}$$

In dem durch (6) dargestellten Strahlenbündel treten beide Brennflächen gleichberechtigt auf, wie man aus der Form des Integranden schließen kann. Außerdem erkennt man, daß für *sehr* kleine Werte von Θ die Lichtverhältnisse sich denen einer Kugelwelle nähern, wobei die „Stelle engster Einschnürung“, die mit dem Koordinatenursprungspunkt in (6) zusammenfällt und ungefähr in der Mitte zwischen beiden Brennflächen liegt, die Rolle des Brennpunktes der „Kugelwelle“ übernimmt.

Wir sehen, daß für kleine Werte von Θ die durch (6) und (5) dargestellten Strahlenbündel übereinstimmen. Für größere Werte von Θ ist dies jedoch nicht mehr der Fall, denn (6) ist der Ausdruck für ein Strahlenbündel, dessen Wellenflächen gegeben sind durch die Gleichungen (vgl. § 6):

$$x = a \cdot \{\cos\vartheta \cdot (\cos 2\varphi + \text{const}) - \cos 2\varphi\}$$
$$= a \cdot \cos\vartheta \cdot \left[\text{const} + \cos 2\varphi \left(1 - \frac{1}{\cos\vartheta}\right)\right]$$
$$y = a \cdot \sin\vartheta \cos\varphi \cdot \left(\text{const} + 1 + 2 \cdot \sin^2\varphi \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\vartheta}{2}\right)$$
$$z = a \cdot \sin\vartheta \sin\varphi \cdot \left(\text{const} - 1 - 2 \cdot \cos^2\varphi \cdot \operatorname{tg}^2 \frac{\vartheta}{2}\right) \cdot$$

Für const $= 0$ ergibt sich hieraus die als Kennfläche gewählte Wellenfläche. Wir werden unten die Auswertung von (6) für auf der Achse des Strahlenbündels gelegene Aufpunkte durchführen.

Zum Schluß wollen wir noch die Integraldarstellung für ein Strahlenbündel geben, dessen Kennfläche ein elliptisches Paraboloid¹) ist.²) Wir setzen

$$x = -\frac{1}{2\alpha^2} \cdot (\varrho_1 \beta^2 + \varrho_2 \gamma^2); \quad y = \frac{\varrho_1 \beta}{\alpha}; \quad z = \frac{\varrho_2 \gamma}{\alpha};$$
$$(\alpha = \sqrt{1 - \beta^2 - \gamma^2}),$$

wo ϱ_1 und ϱ_2 die Krümmungsradien im Scheitel des elliptischen Paraboloids sind, negativ, wenn dieses nach rechts geöffnet ist, also einem Strahlenbündel entspricht, dessen Randstrahlen stärker konvergieren als die Paraxialstrahlen.²) Für u_P erhalten wir:

$$u_P = \frac{i k}{2\pi} \cdot \int_{-\beta_1}^{+\beta_1} \int_{-\gamma_1}^{+\gamma_1} e^{ik\left[x_P \cdot \alpha + y_P \cdot \beta + z_P \cdot \gamma - \frac{\varrho_1 \beta^2 + \varrho_2 \gamma^2}{2\alpha}\right]} \frac{d\beta\, d\gamma}{\alpha}. \tag{7}$$

Für $\varrho_1 = \varrho_2 = \varrho$ geht das elliptische Paraboloid in ein Rotationsparaboloid über und (7) dementsprechend in

$$u_P = \frac{i k}{2\pi} \cdot \int_{-\beta_1}^{+\beta_1} \int_{-\gamma_1}^{+\gamma_1} e^{ik\left[x_P \cdot \alpha + y_P \cdot \beta + z_P \cdot \gamma - \frac{\varrho (\beta^2 + \gamma^2)}{2\alpha}\right]} \frac{d\beta\, d\gamma}{\alpha}. \tag{8}$$

Diese Darstellung ist identisch mit (2), abgesehen von einer Koordinatentransformation; man erkennt dies leicht, wenn man beachtet, daß

$$\frac{1}{2}\left(\cos\vartheta + \frac{1}{\cos\vartheta}\right) = \cos\vartheta + \frac{1}{2} \frac{\sin^2\vartheta}{\cos\vartheta}$$

---

1) Bei verschiedenen Vorzeichen von ϱ_1 und ϱ_2 ergibt sich als Kennfläche das hyperbolische Paraboloid.

2) Vgl. §§ 10 und 11.

ist und für den in (2) auftretenden Wert b in (8) der Wert $-\varrho$ gesetzt ist.

Die Ausdrücke (7) und (8) gestatten für nicht zu weit geöffnete Strahlenbündel eine Diskussion der Lichtverhältnisse in der Nähe der Brennflächen. Wir werden diese Diskussion in § 11 durchführen.

§ 8.

Für ein beliebiges Strahlenbündel, dessen Kennfläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(v, w)$ ist, war

$$u_P = \frac{ik}{2\pi}\int e^{ik(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v,w),\, \mathfrak{N}(v,w))}\, K(v, w)\, d\sigma, \tag{1}$$

wo die Integration über den ganzen dem geometrisch-optischen Strahlenbündel entsprechenden Bereich der Kennfläche zu erstrecken ist.[1] In dieser Formel tritt die Größe $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ auf, wo λ die Wellenlänge des Lichtes ist. Nun läßt sich bekanntlich die geometrische Optik als Grenzfall der Wellenoptik auffassen, bei der die Wellenlänge des Lichtes unendlich klein ist. Aus (1) müssen sich demnach die geometrisch-optischen Verhältnisse ergeben, wenn dort $\lambda = 0$, also $k \to \infty$ gesetzt wird.

Bevor wir diesen Übergang vollziehen, setzen wir $(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v, w), \mathfrak{N}(v, w)) = \zeta$ und denken uns auf der Kennfläche $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(v, w)$ die Kurven $\zeta = \text{const}$ gezeichnet. Geometrisch heißt dies: wir projizieren die Verbindungslinien des Aufpunktes mit den einzelnen Flächenpunkten auf die zu diesen gehörigen Normalen (Lichtstrahlen) und verbinden alle diejenigen Flächenpunkte, für die diese Projektion gleichen Wert hat. Für diejenigen Punkte (v, w) unserer Kennfläche, die zwischen den Kurven ζ und $\zeta + d\zeta$ liegen, können wir ζ als konstant annehmen, so daß:

$$\int\limits_{\zeta}^{\zeta+d\zeta} e^{ik(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v,w),\, \mathfrak{N}(v,w))}\, K(v,w)\, d\sigma = e^{ik\zeta} \cdot \int\limits_{\zeta}^{\zeta+d\zeta} K(v,w)\, d\sigma.$$

Setzen wir nun

$$\int\limits_{\zeta}^{\zeta+d\zeta} K(v,w)\, d\sigma = dF(\zeta) = \frac{dF}{d\zeta} \cdot d\zeta, \tag{2}$$

---

[1] Der in § 3 erwähnte, die Lichtverteilung auf der unendlich fernen Wellenfläche bestimmende Faktor $\psi(v, w)$ ist hier fortgelassen. Seine Hinzunahme ändert an den folgenden Überlegungen nichts. Wir können ihn mit $K(v, w)$ vereinigt denken.

so erhalten wir:

$$u_P = \frac{i k}{2\pi} \cdot \int\limits_{\zeta_1}^{\zeta_2} \frac{d F}{d \zeta} \cdot e^{i k \zeta} d \zeta,$$

wo ζ_1 und ζ_2 die äußersten Werte von ζ bezeichnen, die auf $d\sigma$ erreicht werden.

Nun gilt, solange $dF/d\zeta$ im ganzen Integrationsgebiet endlich und stetig ist, die Beziehung[1]):

$$\lim_{k \to \infty} k \cdot \int\limits_{\zeta_1}^{\zeta_2} \frac{d F}{d \zeta} \cdot e^{i k \zeta} d \zeta = - i \left[\frac{d F}{d \zeta} \cdot e^{i k \zeta} \right]_{\zeta_1}^{\zeta_2}. \qquad (3)$$

Wir untersuchen zunächst das Verhalten von $dF/d\zeta$ im Integrationsgebiet. Zu diesem Zwecke betrachten wir $d\zeta$. Es ist stets

$$d \zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial v} \cdot d v + \frac{\partial \zeta}{\partial w} \cdot d w .$$

Es wird

$$\frac{\partial \zeta}{\partial v} = - \left(\frac{\partial \mathfrak{x}(v, w)}{\partial v}, \mathfrak{N}(v, w) \right) + \left(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v, w), \frac{\partial \mathfrak{N}(v, w)}{\partial v} \right)$$

oder, da

$$\mathfrak{N}(v, w) \perp \frac{\partial \mathfrak{x}(v, w)}{\partial v}$$

ist,

$$\frac{\partial \zeta}{\partial v} = \left(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v, w), \frac{\partial \mathfrak{N}(v, w)}{\partial v} \right)$$

und analog

$$\frac{\partial \zeta}{\partial w} = \left(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v, w), \frac{\partial \mathfrak{N}(v, w)}{\partial w} \right)$$

Beide partiellen Ableitungen von $\zeta = \zeta(v, w)$ verschwinden nun zusammen dann und nur dann, wenn die Vektoren $\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v, w)$ und $\mathfrak{N}(v, w)$ zusammenfallen, da ja

$$\frac{\partial \mathfrak{N}(v, w)}{\partial v} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mathfrak{N}(v, w)}{\partial w}$$

auf $\mathfrak{N}(v, w)$ senkrecht stehen. In *diesem* Falle wird demnach auch $d\zeta = 0$. Hieraus und aus (2) folgt, daß — falls der Aufpunkt auf einem Lichtstrahl des betrachteten Strahlenbündels liegt — der Wert $dF/d\zeta$ für denjenigen Wert von ζ unendlich wird, in dem der durch den Aufpunkt gehende Lichtstrahl die Kennfläche trifft.

Liegt der Aufpunkt dagegen im geometrisch-optischen

---

[1] G. **Kirchhoff**, Vorlesungen über math. Optik, Leipzig 1891, S. 35. Die Betrachtungen dieses Paragraphen entsprechen ganz der dortigen Darstellung.

Schatten, so bleibt im ganzen Integrationsgebiet $dF/d\zeta$ endlich und stetig. Wir können dann also (3) anwenden. Nehmen wir nun an, daß die Begrenzung des durch das geometrisch-optische Strahlenbündel gegebenen Integrationsgebietes der Kennfläche $\mathfrak{z} = \mathfrak{z}(v, w)$ auf keiner endlichen Strecke mit den Kurven $\zeta = \zeta_1$ und $\zeta = \zeta_2$ zusammenfällt[1]), so verschwindet der in (3) auf der rechten Seite stehende Ausdruck, da in diesem Falle die zwischen den Grenzen ζ_1 und $\zeta_1 + d\zeta$ bzw. $\zeta_2 - d\zeta$ und ζ_2 zu nehmenden Integrale (2) von höherer Ordnung unendlich klein werden als $d\zeta$.[2]) Wir erhalten also als Resultat, daß *für die im geometrisch-optischen Schatten liegenden Aufpunkte* $u_P = 0$ wird.

Für den anderen Fall, daß der Aufpunkt im Gebiete des geometrisch-optischen Strahlenbündels liegt, daß also durch ihn ein oder mehrere Lichtstrahlen hindurchgehen, denken wir uns auf der Kennfläche um die Fußpunkte der betreffenden Lichtstrahlen kleine Gebiete zweckentsprechend abgegrenzt und führen dann die Integration einmal über diese kleinen Gebiete, zweitens über die übrigen Teile der Kennfläche aus. Diese letzte Integration ergibt, da hier $dF/d\zeta$ endlich und stetig bleibt, also (3) angewandt werden darf, wie oben den Wert Null. Wir brauchen also nur die Integrale über jene kleinen Gebiete auszuführen. Wir erkennen, daß sich *für Aufpunkte*, die *im Gebiete des geometrisch-optischen Strahlenbündels* liegen, *der Wert* u_P *ergibt, indem man die durch ihn hindurchgehenden Lichtstrahlen zur Interferenz bringt.*

§ 9.

Wir haben nun noch den Übergang zu den Feldvektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ zu machen. Zu diesem Zwecke fassen wir u_P als eine Komponente des vom Phasenfaktor $e^{i\nu t}$ befreiten Herzschen Vektors $\mathfrak{Z}$ auf. Dann ist bekanntlich:

$$\mathfrak{E} = e^{i\nu t}\cdot \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{Z} = e^{i\nu t}\cdot\{\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{Z} + k^2\mathfrak{Z}\}$$
$$\mathfrak{H} = e^{i\nu t}\cdot i k\cdot \operatorname{rot}\mathfrak{Z}$$

bzw.

$$\mathfrak{E} = -e^{i\nu t}\cdot i k\cdot \operatorname{rot}\mathfrak{Z}$$
$$\mathfrak{H} = e^{i\nu t}\cdot \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{Z} = e^{i\nu t}\cdot\{\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{Z} + k^2\mathfrak{Z}\}$$

---

[1] Vgl. Anm. 1 auf S. 739.

[2] M. v. Laue, Encykl. d. math. Wiss. V, H. 24, Artikel „Wellenoptik", S. 438.

In § 6 hatten wir gesehen, daß wir als allgemeine Lösung eines beliebigen Strahlenbündels die Integraldarstellung

$$u_P = \frac{i k}{2 \pi} \cdot \iint e^{i k [x_P \cdot \alpha(v,w) + y_P \cdot \beta(v,w) + z_P \cdot \gamma(v,w)]} \varphi(v,w)\, dv\, dw$$

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$$

oder anders geschrieben:

$$u_P = \frac{i k}{2 \pi} \cdot \iint e^{i k [x_P \cdot \alpha + y_P \cdot \beta + z_P \cdot \gamma - f(\beta,\gamma)]} \psi(\beta,\gamma) \frac{d\beta\, d\gamma}{\alpha}$$

$$\alpha = \sqrt{1 - \beta^2 - \gamma^2}$$

ansprechen können. Setzen wir nun beispielsweise

$$\mathfrak{Z}_x = 0; \quad \mathfrak{Z}_y = 0; \quad \mathfrak{Z}_z = u_P,$$

so erhalten wir mit dem ersten der beiden Ansätze für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$:

$$\mathfrak{E}_x = - e^{i \nu t} \cdot k^2 \cdot \iint \alpha \cdot \gamma \cdot \Phi(\beta,\gamma)\, d\beta\, d\gamma$$

$$\mathfrak{E}_y = - e^{i \nu t} \cdot k^2 \cdot \iint \beta \cdot \gamma \cdot \Phi(\beta,\gamma)\, d\beta\, d\gamma$$

$$\mathfrak{E}_z = + e^{i \nu t} \cdot k^2 \cdot \iint (1 - \gamma^2) \cdot \Phi(\beta,\gamma)\, d\beta\, d\gamma$$

$$\mathfrak{H}_x = + e^{i \nu t} \cdot k^2 \cdot \iint \beta \cdot \Phi(\beta,\gamma)\, d\beta\, d\gamma$$

$$\mathfrak{H}_y = - e^{i \nu t} \cdot k^2 \cdot \iint \alpha \cdot \Phi(\beta,\gamma)\, d\beta\, d\gamma$$

$$\mathfrak{H}_z = 0,$$

wo

$$\Phi(\beta,\gamma) = e^{i k [x_P \cdot \alpha + y_P \cdot \beta + z_P \cdot \gamma - f(\beta,\gamma)]} \psi(\beta,\gamma) \cdot \frac{1}{\alpha}$$

gesetzt ist.

Unter Berücksichtigung der in § 8 durchgeführten Betrachtungen können wir nun, falls durch den Aufpunkt nur ein einziger Lichtstrahl hindurchgeht, in erster Annäherung die Faktoren α, β, γ für das ganze Integrationsgebiet konstant setzen, nämlich gleich den dem entsprechenden Lichtstrahl zugehörigen Werten α_P, β_P, γ_P. Die Berechtigung hierzu erkennt man auch geometrisch sehr leicht, wenn man beachtet, daß die Funktion $\Phi(\beta, \gamma)$ eine schnell oszillierende Funktion ist außer in der Umgebung des Wertepaares (β_P, γ_P), daß also — wie wir in § 8 sahen — nur diese Umgebung merkliche Beiträge zu u_P liefert, daß ferner β, γ und demnach auch α bei nicht zu großer Öffnung des Bündels — mindestens aber während jeder einzelnen sich nahezu vernichtenden Oszillationsperiode der Funktion $\Phi(\beta, \gamma)$ — nur sehr wenig veränderlich sind. Wir können demnach für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, wenn wir noch von dem bei der Mittelwertbildung fortfallenden Phasenfaktor $e^{i \nu t}$ absehen, in erster Annäherung schreiben:

$$\mathfrak{E}_x = -k^2 \cdot \alpha_P \cdot \gamma_P \cdot u_P; \quad \mathfrak{E}_y = -k^2 \cdot \beta_P \cdot \gamma_P \cdot u_P; \quad \mathfrak{E}_z = +k^2 \cdot (1-\gamma_P^2) \cdot u_P;$$

$$\mathfrak{H}_x = +k^2 \cdot \beta_P \cdot u_P; \qquad \mathfrak{H}_y = -k^2 \cdot \alpha_P \cdot u_P; \qquad \mathfrak{H}_z = 0.$$

Für die Größen $\mathfrak{E}^2$, $\mathfrak{H}^2$, $\|[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}]\|$, die für die Intensität maßgebend sind (je nach der Art des verwandten Meßinstrumentes), erhalten wir dann in gleicher Näherung:

$$\mathfrak{E}^2 = \mathfrak{H}^2 = \|[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}]\| = k^4 \cdot u_P^2 \cdot (1 - \gamma_P^2),$$

so daß wir die Intensität in erster Annäherung dem Quadrat des absoluten Betrages von u_P proportional setzen dürfen.

Ganz ähnliche Überlegungen gelten für den zweiten der oben gemachten Ansätze von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$.

Gehen durch den Aufpunkt mehrere Lichtstrahlen im geometrisch-optischen Sinne, so modifizieren sich die angestellten Betrachtungen etwas. Doch können wir bei kleiner Öffnung des Strahlenbündels allgemein in gewisser Näherung die Intensität dem Quadrat des absoluten Betrages von u_P proportional setzen.

§ 10.

Bevor wir dazu übergehen, die Lichterscheinungen in der Nähe der Kaustik zu untersuchen, wollen wir einige Bemerkungen über deren Gestalt einschalten. Sei uns zunächst ein beliebiges Strahlenbündel gegeben, so können wir dessen geometrisch-optische Wellenflächen analytisch darstellen durch

$$x = -\frac{1}{2}\left[\frac{y^2}{\varrho_1} + \frac{z^2}{\varrho_2}\right] - \frac{1}{6}\left[y^3 \cdot \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{\varrho_1}\right) + 3\,y^2 z \cdot \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{\varrho_1}\right)\right.$$
$$\left. + 3\,y\,z^2 \cdot \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{\varrho_2}\right) + z^3 \cdot \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{\varrho_2}\right)\right] - \dots$$

wofür wir auch schreiben können:

$$x = -\frac{1}{2}[\varrho_1 \cdot \beta^2 + \varrho_2 \cdot \gamma^2] + \frac{1}{6}\left[\beta^3 \cdot \frac{\partial \varrho_1}{\partial \beta} + 3\,\beta^2\gamma \cdot \frac{\partial \varrho_1}{\partial \gamma}\right.$$
$$\left. + 3\,\beta\gamma^2 \cdot \frac{\partial \varrho_2}{\partial \beta} + \gamma^3 \cdot \frac{\partial \varrho_2}{\partial \gamma}\right] + \dots$$
$$y = \varrho_1 \cdot \beta,$$
$$z = \varrho_2 \cdot \gamma.$$

Hierin bedeuten ϱ_1 und ϱ_2 wieder die Krümmungsradien der Fläche in dem Punkte, in dem sie von der Achse des Strahlenbündels geschnitten wird, positiv genommen, wenn die Wellenfläche dem einfallenden Lichte die konvexe Seite zukehrt. Häufig wird es genügen, bei den quadratischen Gliedern der Entwicklung stehen zu bleiben, also zu schreiben

$$(1) \qquad \mathfrak{x} = \mathfrak{x}(\beta, \gamma) = \{-\tfrac{1}{2}[\varrho_1\beta^2 + \varrho_2\gamma^2];\ \varrho_1\beta;\ \varrho_2\gamma\}.$$

Wir wollen jedoch ausdrücklich bemerken, daß die verschiedenen Wellenflächen eines Strahlenbündels sich durch diese Beziehung verschieden gut annähern lassen, wie man leicht einsieht, wenn man beachtet, daß die Wellenflächen des Bündels einander parallel sind, was für die durch (1) dargestellten Paraboloide nicht zutrifft, wenn man dort ϱ_1 und ϱ_2 jeweils den betreffenden Wellenflächen entsprechend wählt. Während zu allen zu einem Strahlenbündel gehörenden Wellenflächen die gleichen Krümmungsmittelpunktsflächen, nämlich die Kaustiken des Strahlenbündels, gehören, ist dies für die entsprechenden Paraboloide, die aus (1) hervorgehen, wenn sich ϱ_1 und ϱ_2 um konstante Werte ändern, nicht der Fall. Wir wählen daher als „angenäherte" Kennfläche dasjenige Paraboloid, dessen Kaustik sich derjenigen unseres Strahlenbündels am besten anpaßt.

Um nun die Brennflächen dieses Paraboloids zu untersuchen, ist es vorteilhaft, nicht von der Darstellung (1) auszugehen, da dies zu ziemlich komplizierten Ausdrücken führt, sondern die Gleichung des Paraboloids anzusetzen in der Form:

$$(2)\qquad \left\{\begin{aligned} &x = -\tfrac{1}{2}(w+v); \quad y = \pm\sqrt{\varrho_1\cdot w\cdot\left(1+\frac{v}{2a}\right)};\\ &\qquad\qquad z = \pm\sqrt{\varrho_2\cdot v\cdot\left(1-\frac{w}{2a}\right)}, \end{aligned}\right.$$

worin:

$\varrho_2 > \varrho_1$; $2a = \varrho_2 - \varrho_1 > 0$; $-2a < v < +\infty$; $-\infty < w < +2a$.

Die Koordinaten x, y, z nehmen nur für gewisse Wertebereiche von v und w gleichzeitig reelle Beträge an, stellen also nur für diese Bereiche reelle Flächen dar. Die Bereiche von v und w, die für die Darstellung in Frage kommen, sind abhängig vom Vorzeichen von ϱ_1 und ϱ_2. Es wird für

$\varrho_1 > 0$; $\varrho_2 > 0$ (elliptisches Paraboloid, nach links geöffnet)
$0 \leqq v < +\infty$; $0 \leqq w < +2a$;

$\varrho_1 < 0$; $\varrho_2 > 0$ (hyperbolisches Paraboloid)
$0 \leqq v < +\infty$; $-\infty < w \leqq 0$;

$\varrho_1 < 0$; $\varrho_2 < 0$ (elliptisches Paraboloid, nach rechts geöffnet)
$-2a < v \leqq 0$; $-\infty < w \leqq 0$.

Die Kurven $v = \text{const}$ und $w = \text{const}$ sind die Krümmungslinien der betreffenden Paraboloide.

Bezeichnen wir die Krümmungsradien des Paraboloids im Punkte $(v,\, w)$ durch $\bar{\varrho}_1$ bzw. $\bar{\varrho}_2$, so gilt für diese:

$$\bar{\varrho}_1 = (w + \varrho_1)\cdot\sqrt{\frac{(w+\varrho_1)(v+\varrho_2)}{\varrho_1\,\varrho_2}}\,; \quad \bar{\varrho}_2 = (v + \varrho_2)\cdot\sqrt{\frac{(w+\varrho_1)(v+\varrho_2)}{\varrho_1\,\varrho_2}}.$$

Für die Richtungskosinus der Normalen erhalten wir:

$$N_x = \sqrt{\frac{\varrho_1\,\varrho_2}{(w+\varrho_1)(v+\varrho_2)}}\,; \quad N_y = N_x\cdot\sqrt{\frac{w}{\varrho_1}\cdot\left(1+\frac{v}{2a}\right)} = N_x\cdot\frac{y}{\varrho_1}\,;$$

$$N_z = N_x\cdot\sqrt{\frac{v}{\varrho_2}\cdot\left(1-\frac{w}{2a}\right)} = N_x\cdot\frac{z}{\varrho_2}\,.$$

Die Gleichungen der Schalen der Kaustik lauten demnach:

$$x_1 = -\tfrac{1}{2}\cdot(3w + v + 2\varrho_1)\,,$$

$$y_1 = \mp\, w\cdot\sqrt{\frac{w}{\varrho_1}\cdot\left(1+\frac{v}{2a}\right)}\,,$$

$$z_1 = \pm\,(2a - w)\cdot\sqrt{\frac{v}{\varrho_2}\cdot\left(1-\frac{w}{2a}\right)}$$

bzw.

$$x_2 = -\tfrac{1}{2}\cdot(3v + w + 2\varrho_2)\,,$$

$$y_2 = \mp\,(2a + v)\cdot\sqrt{\frac{w}{\varrho_1}\cdot\left(1+\frac{v}{2a}\right)}\,,$$

$$z_2 = \mp\, v\cdot\sqrt{\frac{v}{\varrho_2}\cdot\left(1-\frac{w}{2a}\right)}\,.$$

Für $v = 0$, d. h. im Schnitte mit der $x\,y$-Ebene, folgt hieraus:

$$y_1^2 = -\frac{8}{27\,\varrho_1}\cdot(x_1+\varrho_1)^3 \quad \text{bzw.} \quad y_2^2 = -\frac{8\,a^2}{\varrho_1}\cdot(x_2+\varrho_2)\,.$$

Entsprechend ergibt sich für $w = 0$, d. h. im Schnitte mit der $x\,z$-Ebene:

$$z_1^2 = -\frac{8\,a^2}{\varrho_2}\cdot(x_1+\varrho_1) \quad \text{bzw.} \quad z_2^2 = -\frac{8}{27\,\varrho_2}\cdot(x_2+\varrho_2)^3\,.$$

In Fig. 5 ist versucht, die Form der beiden Brennflächen eines nach rechts geöffneten Paraboloids zu veranschaulichen, wie es etwa einem astigmatischen Strahlenbündel entspricht, bei dem die „Randstrahlen“ stärker konvergieren als die „Paraxialstrahlen“.

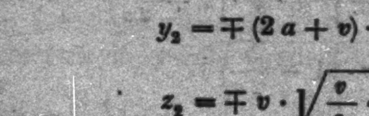


Fig. 5.

Gehen wir vom astigmatischen zum achsensymmetrischen asphärischen Strahlenbündel über, so können wir wieder als angenäherte Kennfläche dasjenige Rotationsparaboloid betrachten, dessen Krümmungsmittelpunktsflächen sich den Brennflächen unseres Strahlenbündels — die eine von ihnen ist zu einer mit einem Teile der Achse des Bündels zusammenfallenden geraden Linie ausgeartet — am besten annähern. Die oben für das elliptische bzw. hyperbolische Paraboloid aufgestellten bzw. abgeleiteten Gleichungen versagen jedoch beim Übergang zu $\varrho_1 = \varrho_2$. Sie nehmen unbestimmte Form an. Setzen wir jedoch $w = 2a \cdot \bar{w}$ und $v = \varrho_1 \cdot \bar{v}$, so sind die oben aufgestellten und abgeleiteten Formeln auch für das *nach links geöffnete*[1]) Rotationsparaboloid gültig, da dann die Unbestimmtheit verschwindet. Die Gleichungen der Brennflächen des (*beliebigen*) Paraboloids lauten dann:

$$x_1 = -3a\bar{w} - \varrho_1 \cdot \left(1 + \frac{\bar{v}}{2}\right),$$

$$y_1 = \mp a\bar{w} \cdot \sqrt{\bar{w} \cdot \left(\frac{2a}{\varrho_1} + \bar{v}\right)},$$

$$z_1 = \pm 2a(1 - \bar{w}) \cdot \sqrt{\frac{\varrho_1}{\varrho_2} \cdot \bar{v} \cdot (1 - \bar{w})},$$

bzw.

$$x_2 = -\tfrac{3}{2}\varrho_1\bar{v} - a\bar{w} - \varrho_2,$$

$$y_2 = \mp (2a + \varrho_1\bar{v}) \cdot \sqrt{\bar{w} \cdot \left(\frac{2a}{\varrho_1} + \bar{v}\right)},$$

$$z_2 = \mp \varrho_1\bar{v} \cdot \sqrt{\frac{\varrho_1}{\varrho_2} \cdot \bar{v} \cdot (1 - \bar{w})},$$

wo jetzt für $\varrho_1 > 0$; $\varrho_2 > 0$ die Veränderlichkeitsbereiche gelten $\quad 0 \leqq \bar{v} < +\infty; \quad 0 \leqq \bar{w} < +1,$

für $\varrho_1 < 0$; $\varrho_2 > 0$, $\quad -\infty < \bar{v} \leqq 0; \quad -\infty < \bar{w} \leqq 0,$

für $\varrho_1 < 0$; $\varrho_2 < 0$, $\quad 0 \leqq \bar{v} < \left|\frac{2a}{\varrho_1}\right|; \quad -\infty < \bar{w} \leqq 0.$

Gehen wir jetzt zum Rotationsparaboloid $\varrho_1 = \varrho_2 > 0$ über, so ergeben sich für die „Brennflächen" die Gleichungen, wenn wir noch $\varrho_1 = \varrho_2 = \varrho$ schreiben und berücksichtigen, daß jetzt $2a = 0$ ist:

---

[1]) Für das *nach rechts geöffnete* Rotationsparaboloid ist entsprechend zu setzen: $w = \varrho_2 \cdot \bar{w}$ und $v = -2a \cdot \bar{v}$.

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= -\varrho \cdot \left(1 + \frac{\bar{v}}{2}\right) \\ y_1 &= 0 \\ z_1 &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{bzw.} \quad \left\{\begin{aligned} x_2 &= -\varrho \cdot \left(1 + \frac{3}{2}\bar{v}\right), \\ y_2 &= \mp \varrho \cdot \bar{v} \cdot \sqrt{\bar{v} \cdot \bar{w}}, \\ z_2 &= \mp \varrho \cdot \bar{v} \cdot \sqrt{\bar{v} \cdot (1 - \bar{w})}. \end{aligned}\right.$$

Schreiben wir noch $\bar{v} = \mathrm{tg}^2\,\vartheta$; $\bar{w} = \cos^2\varphi$, so gehen diese Gleichungen über in die bekannten Gleichungen der Evolutenschalen eines Rotationsparaboloids:

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= -\varrho \cdot (1 + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{tg}^2\,\vartheta) \\ y_1 &= 0 \\ z_1 &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{bzw.} \quad \left\{\begin{aligned} x_2 &= -\varrho \cdot (1 + \tfrac{3}{2}\,\mathrm{tg}^2\,\vartheta), \\ y_2 &= \mp \varrho \cdot \mathrm{tg}^3\,\vartheta \cdot \cos\varphi, \\ z_2 &= \mp \varrho \cdot \mathrm{tg}^3\,\vartheta \cdot \sin\varphi. \end{aligned}\right.$$

Fig. 6 zeigt die Gestalt der Brennflächen des Rotationsparaboloids, d. h. eines achsensymmetrischen Strahlenbündels, dessen Randstrahlen wie oben stärker konvergieren als seine Paraxialstrahlen.

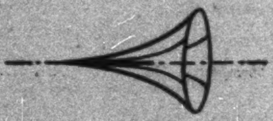


Fig. 6.

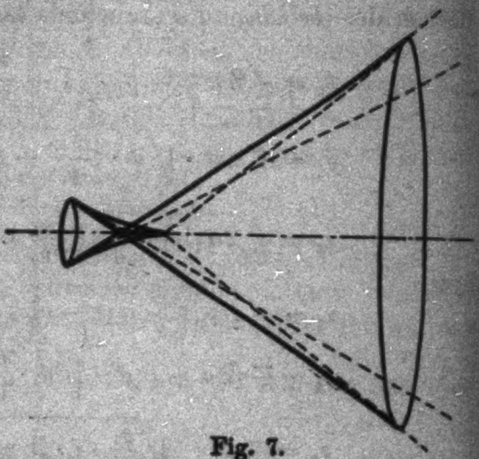


Fig. 7.

Bei den sogenannten „sphärisch korrigierten" optischen Systemen, die so bestimmt sind, daß die einem bestimmten Öffnungswinkel $\hat{\vartheta}$ zugehörigen Randstrahlen denselben Brennpunkt besitzen wie die Paraxialstrahlen, nimmt nach **Berek und Driesen**[1]) die Kaustik die in Fig. 7 dargestellte Gestalt an.

---

[1]) M. **Berek** u. A. **Driesen**, Über die Kaustik in der Achse sphärisch korrigierter Systeme, Centr.-Zeit. f. Opt. u. Mech. **41**. S. 325. 1920. Dort ist auch die Gleichung der Kaustik sowie die der zugehörigen Lichtstrahlen gegeben. Außerdem sind Literaturangaben über Katakaustiken und Diakaustiken gegeben.

In den Figg. 8a und 8b sind zu den Brennflächen des „sphärisch unkorrigierten" und des „sphärisch korrigierten" achsensymmetrischen Strahlenbündels einige geometrisch-optische Wellenflächen gezeichnet. Wir sehen, daß diese in der Gegend der Brennflächen selbst eine Form annehmen,

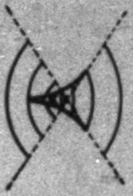


Fig. 8a.

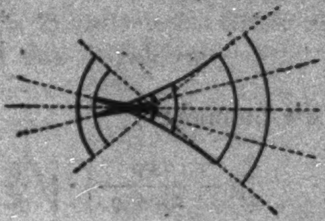


Fig. 8b.

die sie für eine Wahl als Kennfläche des Strahlenbündels wenig geeignet erscheinen läßt. Liegt dagegen die Kaustik ganz auf der einen Seite der geometrisch-optischen Wellenfläche, so nimmt diese eine sehr einfache Form an, worauf wir oben bereits kurz hingewiesen haben.

§ 11.

In § 10 hatten wir gesehen, daß ein beliebiges astigmatisches Strahlenbündel in erster Näherung ersetzt werden kann durch ein solches, dessen Brennflächen die Evolutenschalen eines elliptischen oder hyperbolischen Paraboloids sind. Die Gleichung (7) des § 7 gab uns die Integraldarstellung dieses Strahlenbündels, kann also als näherungsweise Darstellung eines beliebigen Strahlenbündels aufgefaßt werden. Seine Diskussion gibt uns daher nicht nur Aufschluß über die Lichtverhältnisse in dem speziellen Strahlenbündel, sondern auch die ungefähren Lichtverhältnisse eines beliebigen Strahlenbündels, wenigstens soweit es sich um „sphärisch unkorrigierte" astigmatische Bündel handelt. (Der Ausdruck „sphärisch unkorrigiert" ist hier in sinngemäßer Übertragung auf astigmatische Bündel zu verstehen.)

Statt der strengen Lösung (7) des § 7 können wir bei nicht zu großem Öffnungswinkel des Strahlenbündels schreiben[1]):

---

1) Den Integralausdruck (1) können wir genauer nach § 6 als Lösung für ein Strahlenbündel ansprechen, dessen Kennfläche den Gleichungen

$$(1)\quad u_P=\frac{ik}{2\pi}\cdot\int\limits_{-\beta_1}^{+\beta_1}\int\limits_{-\gamma_1}^{+\gamma_1} e^{ik\left[x_P-x_P\cdot\frac{\beta^2}{2}-x_P\cdot\frac{\gamma^2}{2}+y_P\cdot\beta+z_P\cdot\gamma-\varrho_1\cdot\frac{\beta^2}{2}-\varrho_2\cdot\frac{\gamma^2}{2}\right]}\,d\beta\,d\gamma.$$

$$u_P=\frac{ik}{2\pi}\cdot e^{ikx_P}\cdot\int\limits_{-\beta_1}^{+\beta_1} e^{-\frac{ik}{2}\cdot[(x_P+\varrho_1)\beta^2-2y_P\beta]}\,d\beta$$

$$\cdot\int\limits_{-\gamma_1}^{+\gamma_1} e^{-\frac{ik}{2}\cdot[(x_P+\varrho_2)\gamma^2-2z_P\gamma]}\,d\gamma.$$

Setzen wir nunmehr

$$\left(\beta-\frac{y_P}{x_P+\varrho_1}\right)\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot|x_P+\varrho_1|}=\delta,$$

$$\left(\gamma-\frac{z_P}{x_P+\varrho_2}\right)\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot|x_P+\varrho_2|}=\varepsilon,$$

so geht dies über in

$$(2)\quad\left\{\begin{aligned}u_P&=\frac{i}{2}\cdot\frac{e^{ik\left[x_P+\frac{1}{2}\cdot\frac{y_P^2}{x_P+\varrho_1}+\frac{1}{2}\cdot\frac{z_P^2}{x_P+\varrho_2}\right]}}{\sqrt{|x_P+\varrho_1|\cdot|x_P+\varrho_2|}}\\&\qquad\cdot\int\limits_{s_{11}}^{s_{12}} e^{\mp i\frac{\pi}{2}\delta^2}\,d\delta\cdot\int\limits_{s_{21}}^{s_{22}} e^{\mp i\frac{\pi}{2}\varepsilon^2}\,d\varepsilon.\end{aligned}\right.$$

$$(2^*)\quad\left\{\begin{aligned}u_P&=\frac{2ik}{\pi}\cdot\beta_1\cdot\gamma_1\cdot e^{ik\left[x_P+\frac{1}{2}\cdot\frac{y_P^2}{x_P+\varrho_1}+\frac{1}{2}\cdot\frac{z_P^2}{x_P+\varrho_2}\right]}\\&\qquad\cdot\frac{1}{s_{12}-s_{11}}\cdot\int\limits_{s_{11}}^{s_{12}} e^{\mp i\frac{\pi}{2}\delta^2}\,d\delta\cdot\frac{1}{s_{22}-s_{21}}\cdot\int\limits_{s_{21}}^{s_{22}} e^{\mp i\frac{\pi}{2}\varepsilon^2}\,d\varepsilon,\end{aligned}\right.$$

wo

$$s_{11}=\left(-\beta_1-\frac{y_P}{x_P+\varrho_1}\right)\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot|x_P+\varrho_1|},$$

$$s_{12}=\left(+\beta_1-\frac{y_P}{x_P+\varrho_1}\right)\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot|x_P+\varrho_1|},$$

$$x=-\frac{\alpha}{2}(\varrho_1\beta^2+\varrho_2\gamma^2);\qquad y=\frac{\beta}{2}(2\varrho_1-\varrho_1\beta^2-\varrho_2\gamma^2);$$

$$z=\frac{\gamma}{2}(2\varrho_2-\varrho_1\beta^2-\varrho_2\gamma^2)$$

genügt, und für welches die Lichtverteilung auf der unendlich fernen Wellenfläche durch den Faktor $\sqrt{1-\beta^2-\gamma^2}$ bestimmt wird.

$$s_{21} = \left(-\gamma_1 - \frac{x_P}{x_P+\varrho_2}\right)\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot|x_P+\varrho_2|},$$

$$s_{22} = \left(+\gamma_1 - \frac{x_P}{x_P+\varrho_2}\right)\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot|x_P+\varrho_2|}$$

und im Exponenten des Integranden das —-Zeichen zu nehmen ist, wenn die in $s_{\varkappa 1}$; $s_{\varkappa 2}$ ($\varkappa = 1, 2$) auftretende Größe $x_P + \varrho_\varkappa > 0$ ist. Ist $x_P + \varrho_\varkappa < 0$, so gilt das $+$-Zeichen.

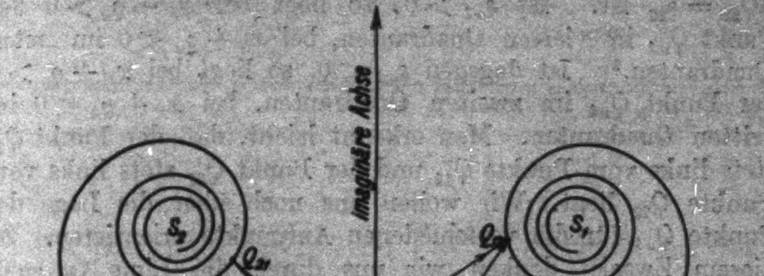

imaginäre Achse
reelle Achse
S_1
S_2
S_3
S_4
ϱ_{21}
ϱ_{12}
ϱ_{11}
ϱ_{22}
$\mathfrak{a}_{21}$
$\mathfrak{a}_{12}$
$\mathfrak{a}_1$
$\mathfrak{a}_{11}$
$\mathfrak{a}_2$
$\mathfrak{a}_{22}$

Fig. 9.

Zur Diskussion von (2*) benutzen wir die Cornusche Spirale (Fig. 9). Bekanntlich sind der reelle und imaginäre Teil des Fresnelschen Integrals $\int\limits_0^s e^{\mp i\frac{\pi}{2}\delta^2}\,d\delta$ gleich der reellen bzw. imaginären Koordinate eines Punktes der in der komplexen Ebene $\xi + i\cdot\eta$ gezeichneten Cornuschen Spirale. Ihre

Bogenlänge vom Nullpunkte bis zu dem durch $\int\limits_0^s e^{\mp i\frac{\pi}{2}\delta^2}\,d\delta$ bestimmten Kurvenpunkte ist gleich s.[1])

Wir wählen nun hier die vier Punkte Q_{11}, Q_{12}, Q_{21}, Q_{22} so, daß die vom Nullpunkt der Spirale aus gemessenen Bogenlängen bis zu den betreffenden Punkten den Werten s_{11}, s_{12}, s_{21}, s_{22} entsprechen, daß also $\widehat{OQ}_{11} = s_{11}$, $\widehat{OQ}_{12} = s_{12}$, $\widehat{OQ}_{21} = s_{21}$, $\widehat{OQ}_{22} = s_{22}$ ist. Ist $s_{\varkappa\lambda} > 0$, so liegt bei $x_P + \varrho_\varkappa > 0$ der Punkt $Q_{\varkappa\lambda}$ im vierten Quadranten, bei $x_P + \varrho_\varkappa < 0$ im ersten Quadranten.[2]) Ist dagegen $s_{\varkappa\lambda} < 0$, so liegt bei $x_P + \varrho_\varkappa > 0$ der Punkt $Q_{\varkappa\lambda}$ im zweiten Quadranten, bei $x_P + \varrho_\varkappa < 0$ im dritten Quadranten. Man erkennt leicht, daß der Punkt Q_{11} stets links vom Punkte Q_{12} und der Punkt Q_{21} stets links vom Punkte Q_{22} liegt. Wir wollen uns noch über die Lage der Punkte $Q_{\varkappa\lambda}$ für die verschiedenen Aufpunkte orientieren. Zu diesem Zwecke denken wir uns durch die Linie ($y_P = 0$; $x_P + \varrho_1 = 0$) einerseits, durch die Linie ($z_P = 0$; $x_P + \varrho_2 = 0$) andererseits je eine Schar von Ebenen gelegt, so daß für die Punkte dieser Ebenen

$$\frac{y_P}{x_P + \varrho_1} = \text{const} = C_1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{z_P}{x_P + \varrho_2} = \text{const} = C_2$$

ist. Die beiden Linien, durch die die betreffenden Ebenenscharen gelegt sind, sind die Brennlinien des Strahlenbündels (in erster Näherung). Wir betrachten nun jeweils nur solche Punkte, die durch die Beziehungen

$$y_P = C_1 \cdot (x_P + \varrho_1); \qquad z_P = C_2 \cdot (x_P + \varrho_2)$$

bestimmt sind, die also auf einer Geraden liegen, die näherungsweise als zusammenfallend mit einem Lichtstrahl angesehen werden kann, dessen Richtungskosinus sich ergeben aus den Gleichungen

$$\alpha (= \alpha_P) = \frac{1}{\sqrt{1 + C_1^2 + C_2^2}},$$

$$\beta (= \beta_P) = \frac{C_1}{\sqrt{1 + C_1^2 + C_2^2}},$$

$$\gamma (= \gamma_P) = \frac{C_2}{\sqrt{1 + C_1^2 + C_2^2}}.$$

---

[1]) Siehe z. B. M. v. Laue, Encykl. d. math. Wiss. V, H. 24, Artikel „Wellenoptik“, S. 432 und P. Debye, a. a. O., S. 765.

[2]) $\varkappa = 1,2$; $\lambda = 1,2$.

Umgekehrt ist $C_1 = \frac{\beta}{\alpha}$; $C_2 = \frac{\gamma}{\alpha}$. Das betrachtete Strahlenbündel war begrenzt durch die Beziehungen $-\beta_1 \leqq \beta \leqq +\beta_1$; $-\gamma_1 \leqq \gamma \leqq +\gamma_1$. Wir können folgende Tabelle aufstellen, die die Abhängigkeit des Vorzeichens der Größe $s_{\varkappa 1}$ und damit die Lage der Punkte $Q_{\varkappa 1}$ von der Größe der die Richtung des Lichtstrahles bestimmenden Konstanten C_1 und C_2 erkennen läßt.

	$C_1 < -\beta_1$	$C_1 = -\beta_1$	$-\beta_1 < C_1 < +\beta_1$	$C_1 = +\beta_1$	$C_1 > +\beta_1$
s_{11}	> 0	$= 0$	< 0	< 0	< 0
s_{12}	> 0	> 0	> 0	$= 0$	< 0

	$C_2 < -\gamma_1$	$C_2 = -\gamma_1$	$-\gamma_1 < C_2 < +\gamma_1$	$C_2 = +\gamma_1$	$C_2 > +\gamma_1$
s_{21}	> 0	$= 0$	< 0	< 0	< 0
s_{22}	> 0	> 0	> 0	$= 0$	< 0

Wir bezeichnen das Integral $\int\limits_0^{s_{11}} e^{\mp i \frac{\pi}{2} \delta^2} d\delta$ durch den Vektor $\mathfrak{a}_{11}$ mit dem absoluten Betrage a_{11}, dessen Richtung durch den Winkel φ_{11} bestimmt wird, den $\overrightarrow{OQ_{11}}$ mit der positiven reellen Achse bildet. Dann ist also

$$\int\limits_0^{s_{11}} e^{\mp i \frac{\pi}{2} \delta^2} d\delta = \mathfrak{a}_{11} = a_{11} \cdot e^{i \varphi_{11}},$$

wobei $-\pi < \varphi_{11} < +\pi$. Analog gilt:

$$\int\limits_0^{s_{12}} e^{\mp i \frac{\pi}{2} \delta^2} d\delta = \mathfrak{a}_{12} = a_{12} \cdot e^{i \varphi_{12}},$$

so daß

$$\int\limits_{s_{11}}^{s_{12}} e^{\mp i \frac{\pi}{2} \delta^2} d\delta = \mathfrak{a}_{12} - \mathfrak{a}_{11} = \mathfrak{a}_1 = a_1 \cdot e^{i \varphi_1}$$

ist, worin $\mathfrak{a}_1 = \overrightarrow{Q_{11} Q_{12}}$; $a_1 = |\overrightarrow{Q_{11} Q_{12}}| = \overline{Q_{11} Q_{12}}$ und φ_1 der Winkel, den der Vektor $\mathfrak{a}_1$ mit der positiven reellen Achse einschließt. Analog ist:

$$\int\limits_{s_{21}}^{s_{22}} e^{\mp i \frac{\pi}{2} \varepsilon^2} d\varepsilon = a_2 \cdot e^{i \varphi_2}.$$

Steht im Exponenten des Integranden das —-Zeichen, ist also $x_P + \varrho_\varkappa > 0$, so ist der Winkel $\varphi_\varkappa < 0$ und umgekehrt.

Wir setzen noch die Bogenlänge der Cornuschen Spirale von Q_{11} nach Q_{12} gleich s_2, von Q_{21} nach Q_{22} gleich s_2, so daß $s_{12} - s_{11} = s_1$ und $s_{22} - s_{21} = s_2$ ist. Dann wird, wenn wir statt i die Exponentialgröße $e^{i\frac{\pi}{2}}$ schreiben:

$$(3)\qquad u_P = \frac{2k}{\pi}\cdot\beta_1\cdot\gamma_1\cdot\frac{a_1}{s_1}\cdot\frac{a_2}{s_2}\cdot e^{i\left(\frac{\pi}{2}+\varphi_1+\varphi_2\right)} \cdot e^{ik\left[x_P+\frac{1}{2}\frac{y_P^2}{x_P+\varrho_1}+\frac{1}{2}\frac{z_P^2}{x_P+\varrho_2}\right]},$$

$$(3^*)\qquad u_P = \frac{2k}{\pi}\cdot\beta_1\cdot\gamma_1\cdot\frac{a_1}{s_1}\cdot\frac{a_2}{s_2}\cdot e^{i\left(\frac{\pi}{2}+\varphi_1+\varphi_2\right)} \cdot e^{ik\left[x_P+\frac{1}{2}C_1\cdot y_P+\frac{1}{2}C_2\cdot z_P\right]}.$$

Die Intensität setzen wir nach § 9 dem Quadrat der Amplitude proportional. Die Amplitude der Lichtbewegung wird — abgesehen von dem Faktor $\frac{2k}{\pi}\cdot\beta_1\cdot\gamma_1$ — dargestellt durch das Produkt der beiden Quotienten $\frac{\overline{Q_{11}\,Q_{12}}}{\overset{\frown}{Q_{11}\,Q_{12}}}$ und $\frac{\overline{Q_{21}\,Q_{22}}}{\overset{\frown}{Q_{21}\,Q_{22}}}$, während die anomale Phasenänderung durch die Winkelsumme $\left(\frac{\pi}{2}+\varphi_1+\varphi_2\right)$ ausgedrückt wird, da sich der zweite Phasenfaktor $e^{ik\left[x_P+\frac{1}{2}C_1\cdot y_P+\frac{1}{2}C_2\cdot z_P\right]}$ bei dem Fortschreiten längs eines Lichtstrahles normal ändert. Betrachten wir nämlich zwei Aufpunkte P und P_1 auf dem gleichen Lichtstrahl, und sei der Abstand dieser beiden Punkte gleich d, so wird

$$\begin{aligned} x_{P_1} &= x_P + d\cdot\alpha, \\ y_{P_1} &= y_P + d\cdot\beta, \\ z_{P_1} &= z_P + d\cdot\gamma \end{aligned}$$

und demnach

$$e^{ik\left[x_{P_1}+\frac{1}{2}C_1\cdot y_{P_1}+\frac{1}{2}C_2\cdot z_{P_1}\right]} = e^{ik\left[x_P+\frac{1}{2}C_1\cdot y_P+\frac{1}{2}C_2\cdot z_P\right]} \cdot e^{ikd\cdot\left[\alpha+\frac{1}{2}C_1\cdot\beta+\frac{1}{2}C_2\cdot\gamma\right]}.$$

Nun war

$$C_1 = \frac{\beta}{\alpha} \quad\text{und}\quad C_2 = \frac{\gamma}{\alpha},$$

so daß in gleicher Näherung wie oben

$$\alpha + \tfrac{1}{2}C_1\cdot\beta + \tfrac{1}{2}C_2\cdot\gamma = 1$$

wird. Die beiden von der Lage des Aufpunktes unmittelbar abhängenden Phasenfaktoren unterscheiden sich also bei den

Aufpunkten P und P_1 nur um e^{ikd}, entsprechend dem auf dem Lichtstrahle gemessenen Abstande der beiden Punkte.

Für Aufpunkte weit vor den beiden Brennlinien[1]) liegen Q_{11} und Q_{21} im Windungspunkte S_2 der Cornuschen Spirale, Q_{12} und Q_{22} im Windungspunkte S_4 (der Index bei S deutet den Quadranten an), so daß $\varphi_1 = \varphi_2 = -\frac{\pi}{4}$, also $\frac{\pi}{2} + \varphi_1 + \varphi_2 = 0$. Für Aufpunkte weit hinter beiden Brennlinien fallen Q_{11} und Q_{21} mit dem Windungspunkte S_3, Q_{12} und Q_{22} mit dem Windungspunkte S_1 zusammen, so daß jetzt $\varphi_1 = \varphi_2 = +\frac{\pi}{4}$, also $\frac{\pi}{2} + \varphi_1 + \varphi_2 = \pi$. Dies zeigt, daß der Durchgang durch beide Brennflächen den Phasensprung π verursacht. Entsprechend erkennt man, daß — falls beide Brennflächen hinreichend weit entfernt sind — der Durchgang durch jede von ihnen den Phasensprung $\pi/2$ bewirkt.[2])

Einer besonderen Erörterung bedarf der Fall, daß $x_P + \varrho_1 = 0$ bzw. $x_P + \varrho_2 = 0$ wird, daß es sich also um Aufpunkte handelt, die in der durch eine der beiden Brennlinien gelegten achsensenkrechten Ebene liegen, da hier die Werte s_{11} und s_{12} bzw. s_{21} und s_{22} unbrauchbar werden. Man erkennt aber leicht, daß sich in diesem Falle ergibt:

$$(4)\quad u_P = \frac{2k}{\pi} \cdot \beta_1 \cdot \gamma_1 \cdot \frac{\sin(k y_P \beta_1)}{k y_P \beta_1} \cdot \frac{a_2}{s_2} \cdot e^{i\left(\frac{\pi}{2} + \varphi_2\right)} \cdot e^{ik\left[x_P + \frac{1}{2} \cdot \frac{z_P^2}{x_P + \varrho_2}\right]}$$

bzw.

$$(5)\quad u_P = \frac{2k}{\pi} \cdot \beta_1 \cdot \gamma_1 \cdot \frac{a_1}{s_1} \cdot \frac{\sin(k z_P \gamma_1)}{k z_P \gamma_1} \cdot e^{i\left(\frac{\pi}{2} + \varphi_1\right)} \cdot e^{ik\left[x_P + \frac{1}{2} \cdot \frac{y_P^2}{x_P + \varrho_1}\right]}.$$

Für $y_P = 0$ (bzw. $z_P = 0$) gehen diese Gleichungen in die Gleichungen (3) oder (3*) über, wenn dort $y_P = 0$; $x_P + \varrho_1 = 0$ (bzw. $z_P = 0$; $x_P + \varrho_2 = 0$) gesetzt wird, da in diesem Falle $\frac{\sin(k y_P \beta_1)}{k y_P \beta_1}$ $\left(\text{bzw. } \frac{\sin(k z_P \gamma_1)}{k z_P \gamma_1}\right)$ und auch $\frac{a_1}{s_1}$ $\left(\text{bzw. } \frac{a_2}{s_2}\right)$ gleich 1 wird.

Wir könnten noch einige theoretische Betrachtungen über die Intensität bzw. deren örtliche Änderung in der Nähe der

---

[1]) Wegen der geringen Öffnung des Strahlenbündels, die wir bei der Annäherung vorausgesetzt haben, ist es unwesentlich, ob wir von „Brennlinie" oder von „Brennfläche" sprechen.

[2]) Vgl. die Betrachtungen des folgenden Paragraphen.

Brennlinien folgen lassen. Man erkennt z. B. durch Überlegungen, betreffend die Lage der Punkte $Q_{\varkappa 1}$ in Abhängigkeit von dem Wert der oben definierten Größen $C_\varkappa$, leicht, daß in der Nähe der Brennlinien Maxima und Minima der Intensität auftreten. Ferner lassen sich auch gewisse Aussagen über die Größe bzw. die Abnahme der Intensität in Punkten *außerhalb* des geometrisch-optischen Strahlenbündels machen, so u. a. daß *dort* die Intensitätsabnahme bei der speziellen Wahl der Begrenzung des Strahlenbündels, die wir oben angenommen haben, und die durch $-\beta_1 \leqq \beta \leqq +\beta_1$; $-\gamma_1 \leqq \gamma \leqq +\gamma_1$ gekennzeichnet war, nicht in allen durch die Achse gehenden Ebenen gleich schnell erfolgt, daß vielmehr die Abnahme in der Ebene $y_P = z_P$ schneller vor sich geht als z. B. in der Ebene $y_P = 0$ (bzw. $z_P = 0$), in der die eine (bzw. die andere) Brennlinie liegt.[1]) Denn verfolgen wir die Lage der Punkte $Q_{\varkappa 1}$, so sehen wir, daß im letzten Falle nur eines der Punktepaare $Q_{\varkappa 1}$, $Q_{\varkappa 2}$ im gleichen Quadranten liegt (vgl. die Zusammenstellung, die das Vorzeichen von $s_{\varkappa 1}$, $s_{\varkappa 2}$ in Abhängigkeit von dem Werte der Größe $C_\varkappa$ gibt), während dies im ersten Falle für beide Punktepaare gilt. Gerade dies aber ist der geometrische Ausdruck für die Abnahme der Intensität. Denn je mehr die beiden zusammengehörenden Punkte $Q_{\varkappa 1}$, $Q_{\varkappa 2}$ sich dem gleichen Windungspunkte der **Cornuschen** Spirale nähern, um so geringer wird — von gewissen Schwankungen abgesehen — die zugehörige Verbindungsstrecke $\overline{Q_{\varkappa 1} Q_{\varkappa 2}}$, deren Quadrat ja — durch das Quadrat des Bogens $\overparen{Q_{\varkappa 1} Q_{\varkappa 2}}$ dividiert — in dem Intensitätsausdruck als Faktor auftritt. Wir wollen jedoch davon absehen, die Verhältnisse, die man zwar leicht übersieht,

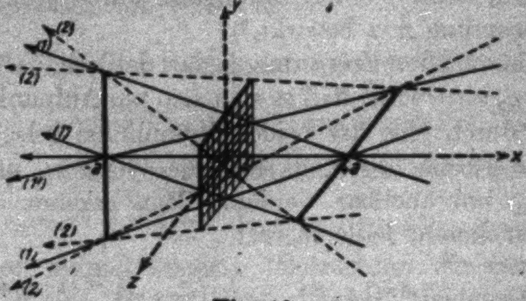


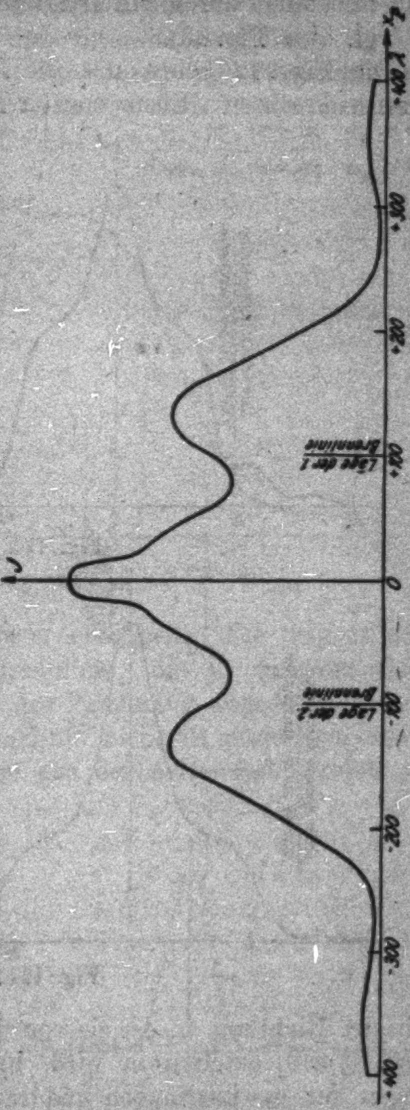
Fig. 10.

---

[1]) Vgl. die Figg. 12a und 12b.

die sich aber mit allen Einzelheiten nur umständlich in Worten ausdrücken lassen, hier ausführlich zu erörtern. Wir wollen statt dessen einige graphische Darstellungen geben, die unter Benutzung der Cornuschen Spirale hergestellt sind, und die die Intensitätsverhältnisse leicht und anschaulich überblicken lassen.

Die Figg. 10—14 gelten alle für ein astigmatisches Strahlenbündel, wie es durch Gleichung (1) dargestellt ist, und bei dem der Abstand der beiden Brennlinien 200 λ beträgt. Die Öffnung ist durch $2\beta_1 = 2\gamma_1 = 0{,}2$ gegeben. Fig. 10 veranschaulicht die geometrisch-optischen Verhältnisse des betreffenden Strahlenbündels.[1] Fig. 11 zeigt die Intensitätsverteilung längs seiner Achse. Man erkennt, daß *bei dem gewählten Abstand der beiden Brennlinien* die Intensität in der Mitte zwischen ihnen, d. h. an der „Stelle engster Einschnürung“, größer ist, als an *der* Stelle, in der die Achse von den beiden Brennlinien geschnitten wird.[2] Die Lage der



$y_P = 0$; $z_P = 0$

Fig. 11.

---

[1] Durch die Strahlen (1), (1'), (2) der Figur sind die Randstrahlen des Bündels angedeutet. Die die x-Achse in den Punkten $+a$ und $-a$ senkrecht schneidenden Geraden entsprechen den Brennlinien des Bündels. Der von diesem beleuchtete Teil der yz-Ebene ist durch Schraffierung gekennzeichnet.

[2] Vgl. § 13.

beiden Brennlinien ($x_P = \pm 100\,\lambda$) ist in der Figur angedeutet. Wir sehen ferner, daß die Lage der Brennlinien auf der Achse nicht unbedingt durch ein (relatives) Maximum ausgezeichnet ist (vgl. aber Fig. 13).

Die Figg. 12 geben uns die Intensitätsverteilung in der achsensenkrechten „Ebene engster Einschnürung“[1]), und zwar

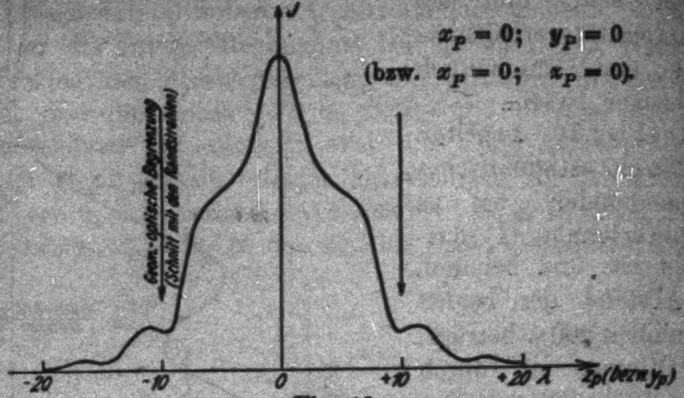


Fig. 12a.

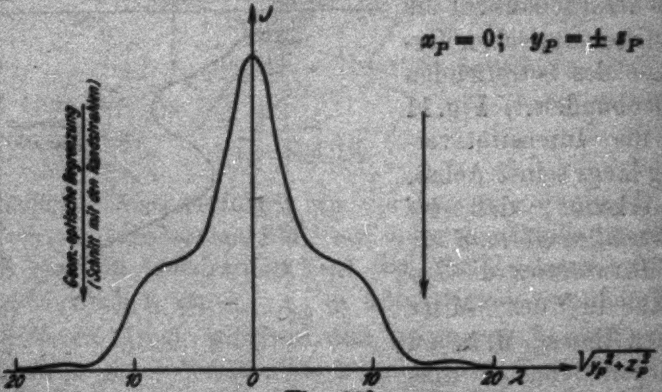


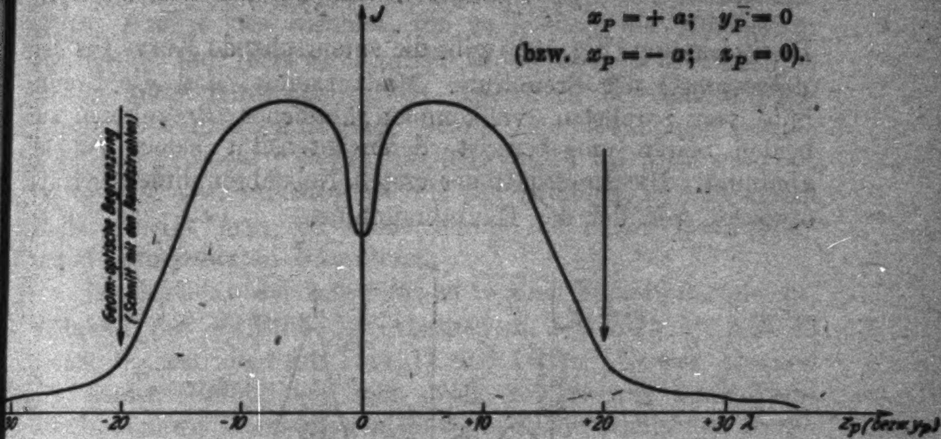
Fig. 12b.

a) in der Richtung, in der sie von der Brennlinienebene $y_P = 0$ (bzw. $z_P = 0$) geschnitten wird, b) in der Richtung $y_P = z_P$. Wegen der gewissermaßen quadratischen Begrenzung unseres Strahlenbündels entspricht in dieser Richtung etwa der Wert $\sqrt{y_P^2 + z_P^2} = 14{,}14\,\lambda$ der geometrisch-optischen Grenze, während diese in der Brennlinienebene etwa bei $10\,\lambda$ liegt. Man ersieht aus der Zeichnung den Unterschied der Intensitätsabnahme in den beiden Richtungen. Auf Grund dieser Figuren können wir uns leicht ein Bild von der Intensitätsverteilung in der ganzen betreffenden Ebene machen.

---

[1]) Auch „Ebene geringster Verwirrung“ genannt.

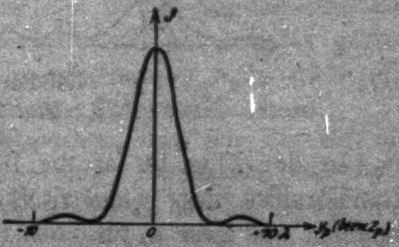
Die Figg. 13 lassen die Intensitätsverteilung in der Brennlinie selbst sowie in der durch die Brennlinie gelegten *achsensenkrechten* Ebene erkennen. Die geometrisch-optische Begrenzung der Brennlinie, die in unserem Falle etwa bei 20 λ liegt, ist in der Zeichnung angedeutet. Auffällig ist hier, daß die Brennlinie nicht in derjenigen Stelle ihr Maximum besitzt, wo sie von der Achse des Bündels geschnitten wird, sondern außerhalb der Achse. Dies ist jedoch nicht stets der Fall, sondern nur durch unsere speziellen Annahmen über die Größe der Öffnung und des Brennlinienabstandes bedingt, wie man leicht erkennt. Würden diese Größen z. B. so gewählt sein, daß das Produkt aus β_1 (bzw. γ_1) und der Quadratwurzel aus dem in Wellenlängen gemessenen Brennlinienabstand etwa gleich 1,2 ($\approx \pi \cdot \sqrt{\frac{1}{8}}$) ist, so würde die Brennlinie auf der Achse ein Intensitätsmaximum haben.



$x_P = + a;\quad y_P = 0$

(bzw. $x_P = - a;\quad z_P = 0$).

Fig. 13a.



$x_P = + a;\quad z_P = 0$

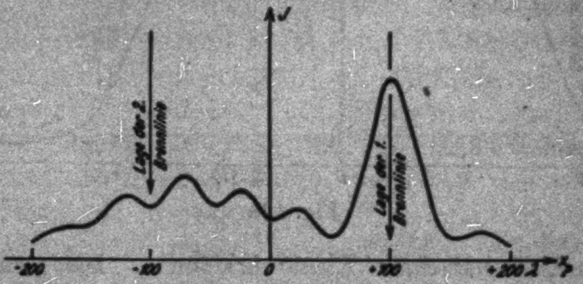
(bzw. $x_P = - a;\quad y_P = 0$).

Fig. 13b.

Die Abnahme der Intensität in der durch die Brennlinie gelegten achsensenkrechten Ebene ergibt sich durch Multiplikation der Intensität in den einzelnen Punkten der Brennlinie mit dem variablen Faktor

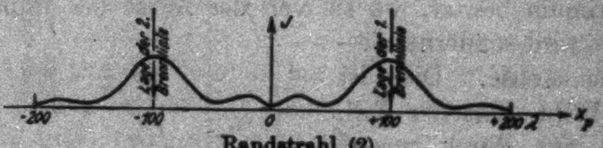
$$\frac{\sin^2(k y_p \beta_1)}{(k y_p \beta_1)^2} \left(\text{bzw. } \frac{\sin^2(k z_p \gamma_1)}{(k z_p \gamma_1)^2}\right).$$

Die Zeichnung (Fig. 13b) gibt die entsprechende Kurve für den *Achsenpunkt* der Brennlinie. Man erkennt, daß die Brennlinie von parallelen, vollkommen ähnlichen Brennlinien auf beiden Seiten umgeben ist, deren Intensität jedoch schnell abnimmt. Die Intensität der ersten Nebenbrennlinien beträgt etwa $^1/_{20}$ von der der Hauptbrennlinie.



Randstrahl (1). Für Randstrahl (1′) ist die Kurve an der Ordinatenachse zu spiegeln.[1]

Fig. 14a.



Randstrahl (2).

Fig. 14b.

In den Figg. 14 ist die Intensitätsverteilung längs eines Randstrahles des geometrisch-optischen Strahlenbündels gezeichnet und zwar a) für einen Randstrahl, der in der xy-Ebene liegt. Dieser durchsetzt die der z-Achse parallele Brennlinie in ihrem Schnittpunkte mit der Achse, die der y-Achse parallele Brennlinie dagegen in demjenigen Punkte, der der geometrisch-optischen Begrenzung der Brennlinie entspricht und in unserem Falle etwa bei 20 λ (s. o.) liegt. b) Für einen Randstrahl, der durch die Beziehungen $\beta = \beta_1$; $\gamma = \gamma_1$ gekennzeichnet ist, der also *beide* Brennlinien im Abstande 20 λ von der Achse durchsetzt. Als Abszisse ist jedoch in diesen Figuren nicht die auf dem Strahle gemessene Entfernung in Wellenlängen angenommen, sondern die Werte x_P der einzelnen Punkte des Strahles, um so leichter die Möglichkeit zu haben, die Lichtverhältnisse in einer achsensenkrechten Ebene unter Hinzuziehung der Fig. 11 zu betrachten. Die Lage der Brennlinien ist eingezeichnet. Man erkennt im zweiten Falle die Symmetrie sowie die (absoluten) Intensitätsmaxima im Schnitt des Randstrahles mit den Brennlinien. Im ersten Falle erkennt man die Auszeichnung der einen, im Achsenpunkte durchsetzten Brennlinie.

---

[1] Vgl. Fig. 10.

Der Maßstab der Intensität ist in allen Figuren der gleiche, während der Maßstab der Abszisse in den Figg. 12 und 13 gleich $^1/_{10}$ von dem der Figg. 11 und 14 ist. Ist der Abstand der beiden Brennlinien sehr groß, so erkennt man leicht durch analoge Überlegungen, daß die Lichtverhältnisse in der Nähe der Brennlinien denen entsprechen, die **Debye** in der oben erwähnten Arbeit für eine Zylinderwelle angibt.

§ 12.

Wir wollen nun die im vorigen Paragraphen angestellten Betrachtungen unter Benutzung der Ergebnisse des § 8 dahin erweitern, daß wir ein beliebiges Strahlenbündel als gegeben annehmen, dessen Kaustik nur den in § 8 angegebenen Bedingungen unterliegt. Wir werden dann bei beliebig großer Öffnung des Strahlenbündels im allgemeinen nicht mehr mit der Annäherung des vorigen Paragraphen auskommen.

Wir wollen gleich hier bemerken, daß wir die für die mathematische Behandlung eingeführte Kennfläche außerhalb des geometrisch-optischen Strahlenbündels beliebig fortgesetzt denken können, da ja die Integration nur über den im geometrisch-optischen Sinne belichteten Teil desselben auszuführen ist, die gedachte Fortsetzung also ohne Einfluß ist. Wir wollen die Fortsetzung jedoch aus leicht erkennbaren praktischen Gründen so vorgenommen denken, daß die Tangentenebene sowie beide Krümmungshalbmesser stetig bleiben, und daß — falls dies mit den beiden genannten Forderungen verträglich ist — die Normalen der Fortsetzung keiner der Normalen der Kennfläche parallel laufen.

Nennen wir — um eine von **Mascart**[1]) gebrauchte Bezeichnung zu übernehmen — den Punkt, in dem ein durch den Aufpunkt P gehender Lichtstrahl die Kennfläche (Wellenfläche) unseres Strahlenbündels trifft, einen „Pol des Punktes P“, so können wir das in § 8 erhaltene Resultat so aussprechen: *Um einen ersten Überblick über die Lichtverhältnisse zu erhalten, die im Aufpunkte P herrschen, haben wir die Integration*

$$(1)\qquad u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \int e^{ik(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v,w), \mathfrak{N}(v,w))} \cdot \psi(v,w) \cdot K(v,w)\, d\sigma$$

nur über die im Innern des geometrisch-optischen Strahlenbündels liegenden Pole des Punktes P auszuführen.

Wir führen den hier zu behandelnden allgemeineren Fall auf den spezielleren des vorigen Paragraphen zurück. Wir denken uns zu diesem Zwecke das Koordinatensystem (x, y, z) so gewählt, daß der Ursprungspunkt mit *dem* Pol des Punktes P zusammenfällt, über den, d. h. über dessen Umgebung, wir die Integration in (1) ausführen wollen. Die x-, y- und z-Achsen fallen mit dem durch den Aufpunkt gehenden Lichtstrahl bzw. mit den Tangenten der Hauptkrümmungslinien der Kennfläche im Pole des Punktes P zusammen. Während nun für den Grenzfall $k \rightarrow \infty$, d. h. für die geometrische Optik, nur die durch die Pole des Aufpunktes P gehenden Lichtstrahlen für die in P herrschende Intensität in Frage kommen, die Integration also gewissermaßen nur unmittelbar über die Pole auszuführen ist, kommt es bei *endlichem* k auf Form und Größe des im geometrisch-optischen Sinne belichteten Teiles der Kennfläche an, was man auch aus der Kurvengestalt des Integranden sofort erkennt. Da aber auch in diesem Falle nur die Umgebung des Poles für die Integration einen *wesentlichen* Beitrag liefert, so können wir uns bei der für die Integration notwendigen Darstellung der Fläche in der Umgebung des Poles auf die quadratischen Glieder der Entwicklung beschränken. Wir erhalten dann:

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(v, w) = \left\{ -\frac{v^2}{2\varrho_1} - \frac{w^2}{2\varrho_2};\ v;\ w \right\},$$

wo die Kurven $v = \text{const}$ und $w = \text{const}$ den Werten $y = \text{const}$ bzw. $z = \text{const}$ entsprechen. Die Werte ϱ_1 und ϱ_2 bedeuten

---

1) **E. Mascart**, Traité d'Optique, 1. S. 398. 1889.

wieder die Krümmungshalbmesser der Kennfläche *im Pole des Punktes P*. Der Punkt P selbst habe die Koordinaten $(R_P, 0, 0)$. Außerdem wird:

$$\mathfrak{N}(v, w) = \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{v}{\varrho_1}\right)^2 + \left(\frac{w}{\varrho_2}\right)^2}};\ \frac{v}{\varrho_1 \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{v}{\varrho_1}\right)^2 + \left(\frac{w}{\varrho_2}\right)^2}};\ \frac{w}{\varrho_2 \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{v}{\varrho_1}\right)^2 + \left(\frac{w}{\varrho_2}\right)^2}} \right\}.$$

Setzen wir noch

$$\frac{v}{\varrho_1 \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{v}{\varrho_1}\right)^2 + \left(\frac{w}{\varrho_2}\right)^2}} = \beta; \qquad \frac{w}{\varrho_2 \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{v}{\varrho_1}\right)^2 + \left(\frac{w}{\varrho_2}\right)^2}} = \gamma;$$

$$\sqrt{1 - \beta^2 - \gamma^2} = \alpha,$$

so wird in der erwähnten Näherung:

$$\mathfrak{r}(v, w) = \mathfrak{r}(\beta, \gamma) = \{-\tfrac{1}{2}(\varrho_1 \beta^2 + \varrho_2 \gamma^2);\ \varrho_1 \beta;\ \varrho_2 \gamma\} \quad {}^{1)}$$

$$\mathfrak{N}(v, w) = \mathfrak{N}(\beta, \gamma) = \{\alpha; \beta; \gamma\}; \qquad \mathfrak{r}_P = \{R_P; 0; 0\}.$$

Setzen wir dies in (1) ein, so erhalten wir:

$$(2) \qquad u_P^* = \frac{i \cdot k}{2\pi} \cdot \iint e^{ik\left[R_P \cdot \alpha - \frac{1}{2}(\varrho_1 \beta^2 + \varrho_2 \gamma^2)\right]} \frac{d\beta\, d\gamma}{\alpha},$$

wofür wir in erster Annäherung auch schreiben dürfen, wenn $\alpha = 1 - \frac{1}{2}(\beta^2 + \gamma^2)$ gesetzt wird:

$$(3) \qquad u_P^* = \frac{ik}{2\pi} \cdot e^{ikR_P} \cdot \iint e^{-ik\left[\frac{1}{2}(R_P + \varrho_1)\beta^2 + \frac{1}{2}(R_P + \varrho_2)\gamma^2\right]} d\beta\, d\gamma$$

zu integrieren etwa von β_1 bis β_2 bzw. von γ_1 bis γ_2.[2] Für Pole im Innern des geometrisch-optischen Strahlenbündels ist $\operatorname{sign} \beta_1 \neq \operatorname{sign} \beta_2$ und $\operatorname{sign} \gamma_1 \neq \operatorname{sign} \gamma_2$, also etwa $\beta_1 < 0$; $\beta_2 > 0$; $\gamma_1 < 0$; $\gamma_2 > 0$. (Der Stern * bei u_P^* soll andeuten, daß es sich hier nur um den Anteil eines einzelnen der durch P gehenden „Lichtstrahlen" an die in P herrschenden Lichtverhältnisse handelt. Um die gesamte in P vorhandene Lichtintensität zu erhalten, sind alle durch P hindurchgehenden Lichtstrahlen zu berücksichtigen).

---

1) Dies ergibt sich auch sofort durch geometrische Überlegungen. Vgl. auch § 10, Gleichung (1).

2) Daß die Integrationsgrenzen β_1, β_2, γ_1, γ_2 im allgemeinen durch gewisse Gleichungen gegeben sein werden, möge hier unberücksichtigt bleiben.

Hier können wir die Integration nach β und γ getrennt vollziehen. Wir setzen noch

$$\frac{k}{\pi}\cdot|R_P+\varrho_1|\cdot\beta^2=\delta^2 \quad \text{und} \quad \frac{k}{\pi}\cdot|R_P+\varrho_2|\cdot\gamma^2=\varepsilon^2$$

und

$$\beta_1\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot|R_P+\varrho_1|}=s_{11}; \qquad \gamma_1\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot|R_P+\varrho_2|}=s_{21};$$

$$\beta_2\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot|R_P+\varrho_1|}=s_{12}; \qquad \gamma_2\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot|R_P+\varrho_2|}=s_{22}.$$

Wir erhalten so:

$$(4)\begin{cases} u_P{}^* = \dfrac{i\,k}{2\pi}\cdot e^{ikR_P}\cdot(\beta_2-\beta_1)\cdot(\gamma_2-\gamma_1)\cdot\dfrac{1}{s_{12}-s_{11}}\cdot\displaystyle\int\limits_{s_{11}}^{s_{12}} e^{\mp i\frac{\pi}{2}\delta^2}\,d\delta \\ \qquad\qquad\cdot\dfrac{1}{s_{22}-s_{21}}\cdot\displaystyle\int\limits_{s_{21}}^{s_{22}} e^{\mp i\frac{\pi}{2}\varepsilon^2}\,d\varepsilon \end{cases}$$

wo im Exponenten des Integranden das —-Zeichen gilt, wenn $R_P+\varrho_\varkappa>0$ und das +-Zeichen, wenn $R_P+\varrho_\varkappa<0$ ($\varkappa=1, 2$) ist.[1])

Die Gleichung (4) stimmt im wesentlichen überein mit Gleichung (2*) des § 11 und gestattet demgemäß eine ganz entsprechende Diskussion, die hier nicht nochmals durchgeführt zu werden braucht. Wir übernehmen vielmehr die dort erhaltenen Ergebnisse und schreiben zunächst statt (4) in Analogie zu (3) des § 11

$$(5)\left\{u_P{}^* = \frac{k}{2\pi}\cdot e^{ikR_P}\cdot(\beta_2-\beta_1)\cdot(\gamma_2-\gamma_1)\cdot\frac{a_1}{s_1}\cdot\frac{a_2}{s_2}\cdot e^{i\left(\frac{\pi}{2}+\varphi_1+\varphi_2\right)}\right.$$

wo a_1, s_1, a_2, s_2, φ_1, φ_2 dieselbe Bedeutung wie in § 11 haben.

Nehmen wir nun vorerst an, daß durch den betrachteten Aufpunkt nur ein Lichtstrahl des Strahlenbündels hindurchgeht — dies wird für sehr weit von den Brennflächen entfernte Aufpunkte im allgemeinen zutreffen —, so können wir aus (5) sofort die Intensität — diese gleich dem Quadrat der Amplitude gesetzt — ablesen, die im Aufpunkte herrscht. Wir erhalten nämlich, abgesehen von dem Faktor $k^2/4\pi^2$, für die Intensität im Punkt P:

---

[1]) Der Wert $R_P+\varrho_\varkappa$ gibt die Entfernung des Punktes P von dem Punkte, in dem der durch P gehende Lichtstrahl die $\varkappa^{\text{te}}$ Schale der Kaustik trifft, da einer dem einfallenden Lichte die konvexe Seite zukehrenden Kennfläche ein Wert $\varrho_\varkappa>0$ zugeordnet war.

$$J_P = \left(\frac{a_1}{s_1}\right)^2 \cdot \left(\frac{a_2}{s_2}\right)^2 \cdot (\beta_2 - \beta_1)^2 \cdot (\gamma_2 - \gamma_1)^2.$$

Betrachten wir Aufpunkte, die auf demselben „Lichtstrahle“ liegen, so ist für diese $(\beta_2 - \beta_1)$ und $(\gamma_2 - \gamma_1)$ konstant. Für solche Punkte ist also die Intensität proportional dem Quadrat des Produktes der beiden Quotienten $\frac{a_1}{s_1}$ und $\frac{a_2}{s_2}$ aus der gradlinigen Entfernung $\overline{Q_{11}Q_{12}}$ (bzw. $\overline{Q_{21}Q_{22}}$) und der Bogenlänge $\overset{\frown}{Q_{11}Q_{12}}$ (bzw. $\overset{\frown}{Q_{21}Q_{22}}$) der Cornuschen Spirale. Betrachten wir dagegen Punkte, die auf verschiedenen „Lichtstrahlen“ liegen, so werden im allgemeinen die Größen $(\beta_2 - \beta_1)$ und $(\gamma_2 - \gamma_1)$ nicht völlig konstant sein, wie man leicht aus den früheren Betrachtungen erkennt. Rückt der Punkt P auf dem Lichtstrahle weiter, so sind dadurch — wie man geometrisch leicht einsieht — *Schwankungen der Intensität* bedingt, die *in der Nähe der Kaustik am schärfsten ausgeprägt* sind.1)

Der Ausdruck (5) gibt uns auch die sogenannte „anomale Phasenänderung“, die das Licht — abweichend von den geometrisch-optischen Annahmen — auf seinem Wege erleidet. Wir können diese anomale Phasenänderung wieder gleich $\frac{\pi}{2} + \varphi_1 + \varphi_2$ setzen, indem wir die Phase, die in einem vor den Brennflächen liegenden, unendlich entfernten Aufpunkte herrscht, als die normale ansprechen, auf die wir die übrigen beziehen. Für Aufpunkte, die sehr weit vor den Brennflächen liegen, für die also

$$R_P + \varrho_1 > 0; \quad R_P + \varrho_2 > 0; \quad |s_{\varkappa 1}| \gg 1$$

ist, erhalten wir so in Übereinstimmung mit unserem ursprünglichen Ansatz den Phasenfaktor e^{ikR_P}. Sind die beiden Brennflächen sehr weit voneinander entfernt, so daß es Aufpunkte gibt, für die die Bedingungen gelten

$$R_P + \varrho_1 < 0; \quad R_P + \varrho_2 > 0; \quad |s_{\varkappa 1}| \gg 1,^{2)}$$

---

1) Vgl. §§ 11 und 13.

2) Diese Bedingungen wird man bereits als erfüllt annehmen dürfen, wenn beide Brennflächen etwa 10000 Wellenlängen, d. h. etwa 5 mm, voneinander entfernt sind.

so ergibt sich hierfür als Phasenfaktor der Wert

$$e^{i\left(kR_P+\frac{\pi}{2}\right)}, \text{ da jetzt } \varphi_1 = +\frac{\pi}{4} \quad \text{und} \quad \varphi_2 = -\frac{\pi}{4}$$

wird. Wir erhalten also für zwei Aufpunkte, zwischen denen eine der beiden Brennflächen liegt, unter der Voraussetzung, daß beide Aufpunkte von *beiden* Brennflächen weit genug entfernt sind, als *anomale Phasenänderung den Wert* $\frac{\pi}{2}$, wie er sich bei der Betrachtung von Zylinderwellen ergibt.

Rückt der Aufpunkt über die zweite Brennfläche hinweg, so ergibt sich, wenn er von dieser sehr weit entfernt ist, wenn also

$$R_P + \varrho_1 < 0; \quad R_P + \varrho_2 < 0; \quad |s_{\varkappa\lambda}| > 1$$

ist, als Phasenfaktor der Wert

$$e^{i(kR_P+\pi)}, \text{ da jetzt } \varphi_1 = \varphi_2 = +\frac{\pi}{4}$$

ist. *Hat der Lichtstrahl also beide Brennflächen passiert, so entspricht dem eine anomale Phasenänderung von der Größe* π, wie es auch für Kugelwellen gilt, bei denen beide Brennflächen in einen gemeinsamen Punkt, den Brennpunkt, ausarten.

Wir hatten bereits in § 3 gesehen, daß

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \int e^{ik(\mathfrak{r}_P - \mathfrak{r}(v,w),\, \mathfrak{R}(v,w))}\, d\,\Omega \tag{6}$$

der Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ genügt. Die hier durchgeführten Betrachtungen zeigen nun auch, daß (6) den Grenzbedingungen genügt. Wir sahen nämlich, daß im Gebiete des geometrisch-optischen Schattens u_P den Forderungen entsprechend den Wert Null annimmt (s. u.), daß dagegen für Aufpunkte, die im geometrisch-optischen Strahlenbündel sehr weit vor den Brennflächen liegen, sich aus (5) der Wert $u_P = \frac{e^{ikR_P}}{R_P}$ ergibt (— gleichfalls den gestellten Forderungen entsprechend —), da ja dort ϱ_1 und ϱ_2 gegen R_P im Produkt $s_1 s_2$ zu vernachlässigen sind, also

$$\frac{a_1}{s_1} \cdot \frac{a_2}{s_2} = \frac{2\pi}{k \cdot (\beta_2 - \beta_1)(\gamma_2 - \gamma_1) \cdot R_P}$$

wird.

Vernachlässigen wir ϱ_1 und ϱ_2 nicht, so erhalten wir aus (5):

$$u_P = \frac{e^{ikR_P}}{\sqrt{|R_P + \varrho_1| \cdot |R_P + \varrho_2|}}.$$

Hierdurch ist der in § 8 noch fehlende geometrisch-optische Wert von u_P nachgeliefert.[1]) Für Aufpunkte zwischen beiden Brennflächen (und von diesen hinreichend weit entfernt) tritt noch der Faktor $e^{i \cdot \frac{\pi}{2}}$, für Aufpunkte weit hinter beiden Brennflächen der Faktor $e^{i\pi}$ hinzu.

Wir wollen den Gültigkeitsbereich vorstehender Überlegungen untersuchen. Rückt der Aufpunkt in die Nähe der geometrisch-optischen Begrenzung, d. h. in die Nähe der Randstrahlen, so wird die „Umgebung des Poles", die gewissermaßen den „Lichtstrahl" bildet, für Aufpunkte im Innern des Strahlenbündels nicht mehr vollständig dem Integrationsgebiet angehören, für Aufpunkte außerhalb des Strahlenbündels aber zum Teil noch in das Integrationsgebiet hineinragen. *In der Nähe des Randes werden daher — abweichend von der geometrischen Optik — „Beugungserscheinungen" auftreten.*

§ 13.

Für weit entfernte Aufpunkte im Innern des Strahlenbündels konnten wir annehmen, daß durch sie nur ein einziger Lichtstrahl hindurchgeht. Diese Annahme ist für Aufpunkte in der Nähe der Kaustik nicht mehr möglich. In den Figg. 15 und 16 haben wir[2]) für das „sphärisch unkorrigierte" und das „sphärisch korrigierte" achsensymmetrische Strahlenbündel einzelne Gebiete abgegrenzt und durch die Zahlen 0, I, II . . bezeichnet. Diese Zahlen geben an, wieviel Lichtstrahlen des betreffenden Strahlenbündels durch einen Punkt des entsprechenden Gebietes hindurchgehen.[3]) [4]) Für Strahlenbündel, die in zwei getrennten Brennflächen konvergieren, liegen die

---

[1]) Scheinbar widerspricht dieser Aussage der Wert, den Debye im Fall der Kugelwelle von kreiszylindrischer Öffnung für Achsenpunkte ableitet. Es ist aber zu bedenken, daß dann der oben ausgeschlossene Fall vorliegt, in welchem die Begrenzung des Integrationsbereiches der Gleichung $\zeta =$ const genügt.

[2]) Vgl. J. Fischer, a. a. O. S. 371.

[3]) Durch die Punkte desjenigen Teiles der Achse, der mit der ausgearteten Kaustik zusammenfällt, gehen (— der Achsensymmetrie wegen —) $(2 \cdot \infty + 1)$ geom. opt. Lichtstrahlen bzw. $(4 \cdot \infty + 1)$.

[4]) Die Figuren bestätigen die Annahme, daß durch weit entfernte Aufpunkte des Strahlenbündels im allgemeinen nur ein einziger Lichtstrahl hindurchgeht (vgl. jedoch die Verhältnisse beim Regenbogenproblem).

Verhältnisse ähnlich, jedoch im allgemeinen kompliziert. Etwas einfacher dagegen werden die Verhältnisse, wenn wir uns auf wenig geöffnete Strahlenbündel beschränken, die — wie das in § 1 behandelte — in zwei getrennten Brennlinien konvergieren. Dort geht auch in der Nähe dieser Brennlinien durch jeden Punkt des Strahlenbündels nur ein einziger Lichtstrahl hindurch.

Wir betrachten nun den Anteil, den ein einziger „Lichtstrahl“ an den im Aufpunkte P herrschenden Lichtverhältnissen hat, wobei P nach unserer Annahme auf dem Lichtstrahl liegt, und zwar jetzt in der Nähe der Kaustik. Wir haben hier noch zwischen den beiden Fällen zu unterscheiden, daß *der Abstand der beiden Brennflächen (bzw. Brennlinien)* sehr groß oder sehr klein ist. Wir nehmen ihn zunächst als *sehr groß* an. Liegt dann der Punkt P noch in großer Entfernung *vor* den beiden Brennflächen, so liegen die in § 12 dem Aufpunkte P zugeordneten Punkte Q_{11} und Q_{21} der Cornuschen Spirale — wie wir oben sahen — in der Nähe des Windungspunktes S_2, die Punkte Q_{12} und Q_{22} in der Nähe von S_4. Rückt nun Punkt P der ersten Brennfläche näher, so wandern die Punkte Q_{11} und Q_{12} auf dem zugehörigen Zweige der Spirale zur Spitze, d. h. zum Punkte (0,0) der komplexen Ebene hin, während Q_{21} und Q_{22} wegen der sehr großen Entfernung der beiden Brennflächen in der Nähe der Windungs-

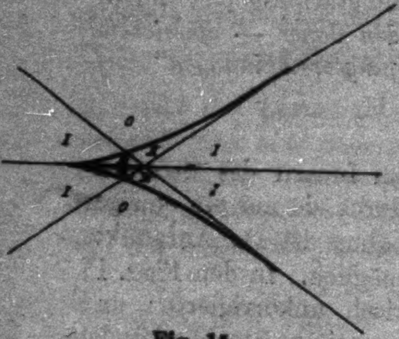


Fig. 15.

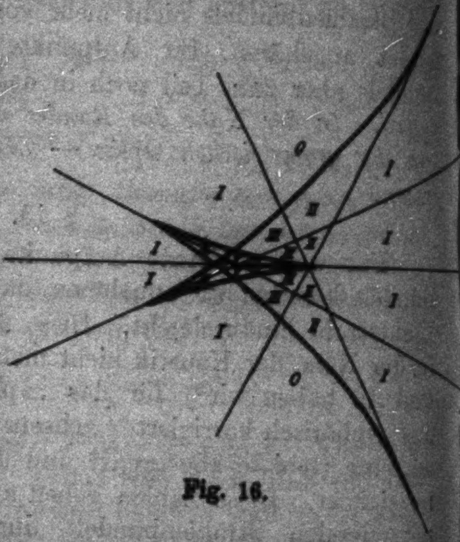


Fig. 16.

punkte S_2 bzw. S_4 bleiben. Dies ist auch noch der Fall, wenn P die erste Brennfläche überschritten hat und demnach Q_{11} aus dem zweiten in den dritten Quadranten, Q_{12} aus dem vierten in den ersten hineingewandert ist. Wir nehmen nun den Abstand der beiden Brennflächen als so groß an, daß sich Q_{21} noch in der Nähe von S_2, Q_{22} in der Nähe von S_4 befindet, wenn bereits Q_{11} in die Nähe von S_3, Q_{12} in die Nähe von S_1 gelangt ist. Beim Durchgang durch die erste Brennfläche ergeben sich demnach unter der Annahme sehr großer Entfernung beider Brennflächen für einen einzelnen „Lichtstrahl" nahezu die gleichen Verhältnisse wie bei der ebenen Kreiszylinderwelle.[1] Das gleiche gilt dann auch beim Durchgang durch die zweite Brennfläche. *Die Lage der beiden sehr weit voneinander entfernten Brennflächen ist also — wenn ein einzelner „Lichtstrahl" betrachtet wird — durch besonders hohe Maxima der Intensität ausgezeichnet. In der Nachbarschaft beider Brennflächen nimmt die Intensität nach beiden Richtungen in Schwankungen schnell ab.*

Liegen die beiden Brennflächen jedoch nicht sehr weit auseinander, so rücken Q_{11} und Q_{21} einerseits, Q_{12} und Q_{22} andererseits in geringem Abstande hintereinander durch die Spitze der Cornuschen Spirale vom zweiten in den dritten bzw. vom vierten in den ersten Quadranten. *Die beiden Brennflächen verlieren dann ihre Selbständigkeit*, d. h. zwischen ihnen nimmt die Lichtintensität nicht — wie oben — in Schwankungen stark ab, sondern ist etwa von derselben Größe wie die der Brennflächen selbst bzw. übertrifft sie sogar noch.[2]

Bei den vorstehenden Überlegungen war nur der Anteil eines einzigen der durch den Aufpunkt P gehenden „Lichtstrahlen" berücksichtigt. Wir bemerkten schon oben, daß im allgemeinen durch einen Punkt in der Nähe der Kaustik mehrere „Strahlen" gehen. Diese werden im Aufpunkte verschiedene Amplituden und verschiedene Phasen haben und durch Interferenz die dort vorhandene Gesamtintensität ergeben.

Für Aufpunkte des geometrisch-optischen Strahlenbündels, die in nächster Nähe der Brennflächen liegen, gilt die einfache Superposition der „Lichtstrahlen" nicht mehr, da sich für solche Aufpunkte die — den wesentlichsten Beitrag liefernden — „Polumgebungen" der geometrisch-optischen Lichtstrahlen zum Teil überdecken, zum Teil auch nicht mehr vollständig dem Integrationsgebiete angehören. Es ergeben sich also hier gewisse Modifikationen.

---

[1] Vgl. P. Debye, a. a. O. S. 769.

[2] Vgl. die graphischen Darstellungen des § 11.

Betrachten wir noch solche Aufpunkte, die jenseits der Kaustik liegen und durch die kein Lichtstrahl des geometrisch-optischen Strahlenbündels hindurchgeht, wie dies z. B. für alle in den Gebieten 0 der Figg. 15 und 16 liegenden Aufpunkte der Fall ist. Für diese wird jedoch — solange sie der Kaustik *sehr* nahe liegen — die „Polumgebung" der zugehörigen gedachten Lichtstrahlen[1]) noch zum Teil dem Integrationsgebiet angehören. Nur diese Teile liefern einen Beitrag zur Integration, so daß die Fresnelschen Integrale — oder wenigstens das eine von ihnen — nur zwischen zwei Werten

$$s_{11} = \beta_1 \cdot \sqrt{\frac{k}{\pi} \cdot |R_P + \varrho_1|} \quad \text{und} \quad s_{12} = \beta_2 \sqrt{\frac{k}{\pi} \cdot |R_P + \varrho_1|}$$

(bzw. s_{21} und s_{22}) auszuführen sind, die das *gleiche* (etwa positive) Vorzeichen haben. Rückt der Aufpunkt weiter von der Kaustik fort, und zwar so, daß z. B. $R_P + \varrho_1$ sich dabei nicht ändert, so werden die Integrationsgrenzen $s_{11} + \sigma$; $s_{12} + \sigma (\sigma > 0)$, woraus wegen der mit wachsender Bogenlänge zunehmenden Krümmung der Cornuschen Spirale eine Abnahme der Intensität folgt (vgl. die analogen Betrachtungen in § 11).

§ 14.

In § 7 (Gleichung 4) haben wir die Integraldarstellung für ein achsensymmetrisches Strahlenbündel gegeben, dessen Wellenflächen den Gleichungen

$$(1) \quad \begin{cases} x = \frac{1}{8} b \cdot \cos \vartheta \cdot (3 \sin^4 \vartheta + \text{const}) \\ y = \frac{1}{8} b \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \varphi \cdot (-4 \sin^2 \vartheta + 3 \sin^4 \vartheta + \text{const}) \\ z = \frac{1}{8} b \cdot \sin \vartheta \cdot \sin \varphi \cdot (-4 \sin^2 \vartheta + 3 \sin^4 \vartheta + \text{const}) \end{cases}$$

---

[1]) Wir sagten bereits, daß wir uns die Kennfläche beliebig fortgesetzt denken können, und zwar so, daß die Tangentenebene und beide Krümmungshalbmesser an der Fortsetzungsstelle stetig bleiben.

und dessen Brennflächen den Gleichungen

$$(2)\left\{\begin{aligned} x_1 &= \frac{3}{2} b \sin^2\vartheta \cos^3\vartheta \\ y_1 &= \frac{b}{2} \sin^3\vartheta \cos\varphi \cdot (2 - 3\sin^2\vartheta) \\ z_1 &= \frac{b}{2} \sin^3\vartheta \sin\varphi \cdot (2 - 3\sin^2\vartheta) \end{aligned}\right\} \text{bzw.} \left\{\begin{aligned} x_2 &= \frac{b}{2} \sin^2\vartheta \cos\vartheta \\ y_2 &= 0 \\ z_2 &= 0 \end{aligned}\right.$$

genügen. Wir sahen, daß das Strahlenbündel in erster Näherung übereinstimmt mit demjenigen, dessen Brennflächen die Evolutenschalen eines Rotationsparaboloids sind. Die betreffende Integraldarstellung selbst lautete

$$(3)\left\{\begin{aligned} u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \int_0^{\Theta}\int_0^{2\pi} e^{ik\left[x_P \cos\vartheta + y_P \sin\vartheta\cos\varphi + z_P \sin\vartheta \sin\varphi + \frac{1}{8} b \sin^4\vartheta\right]} \\ \cdot \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \end{aligned}\right.$$

$$(3^*)\left\{\begin{aligned} u_P = ik \cdot \int_0^{\Theta} J_0(k\varrho_P \sin\vartheta) \cdot e^{ik\left[x_P \cos\vartheta + \frac{1}{8} b \sin^4\vartheta\right]} \sin\vartheta \, d\vartheta \\ \varrho_P = \sqrt{y_P^2 + z_P^2}. \end{aligned}\right.$$

Nun war

$$\cos\vartheta = 1 - \frac{1}{2}\sin^2\vartheta - \frac{1}{8}\sin^4\vartheta - \frac{1}{16}\sin^6\vartheta - \frac{5}{128}\sin^8\vartheta - \ldots,$$

so daß wir statt (3*) zunächst schreiben können

$$(4)\left\{\begin{aligned} u_P = ik e^{ikx_P} \cdot \int_0^{\Theta} J_0(k\varrho_P \sin\vartheta) \cdot e^{ik\left[\frac{1}{8}(b - x_P)\sin^4\vartheta - \frac{1}{2} x_P \sin^2\vartheta\right]} \\ \cdot e^{-ikx_P\left(\frac{1}{16}\sin^6\vartheta + \ldots\right)} \sin\vartheta \, d\vartheta. \end{aligned}\right.$$

Wir wollen nun in Hinsicht auf die Öffnung unseres Strahlenbündels sowie auf die x-Koordinate des Aufpunktes die Voraussetzung machen, daß im ganzen Integrationsgebiet

$$(5)\qquad \left|\frac{k}{16} x_P \sin^6\vartheta\right| \ll 1$$

ist. Das ist z. B. noch der Fall, wenn wir als Öffnung des Strahlenbündels $2\Theta = 35^0$ und $-100\lambda \leqq x_P \leqq +100\lambda$ (λ = Wellenlänge des Lichtes, als Maßeinheit gewählt) annehmen. Für $x_P = \pm 100\lambda$ und $2\Theta = 35^0$ wird

$$\frac{1}{16} k x_P \sin^6\Theta = + 0{,}000286\, x_P = \pm 0{,}0286.$$

Ist die vorausgesetzte Bedingung (5) erfüllt, so kann der im Integranden von (4) auftretende Faktor

$$e^{-ikx_P\left(\frac{1}{16}\sin^6\vartheta+\dots\right)}$$

gleich 1 gesetzt werden, und wir erhalten dann:

$$u_P = i\,k\,e^{ikx_P}\cdot\int\limits_0^{\Theta} J_0(k\,\varrho_P\sin\vartheta)\cdot e^{ik\left[\frac{1}{8}(b-x_P)\sin^4\vartheta-\frac{1}{2}x_P\sin^2\vartheta\right]}\cdot\sin\vartheta\,d\vartheta\,.$$

Wir setzen $\sin\vartheta = \xi$. Dann wird:

$$d\vartheta = \frac{1}{\cos\vartheta}\,d\xi = \left(1+\frac{1}{2}\xi^2+\frac{3}{8}\xi^4+\dots\right)d\xi$$

und:

$$u_P = i\,k\,e^{ikx_P}\cdot\int\limits_0^{\Xi} J_0(k\,\varrho_P\,\xi)\cdot e^{ik\left[\frac{1}{8}(b-x_P)\xi^4-\frac{1}{2}x_P\xi^2\right]}\cdot\left(1+\frac{1}{2}\xi^2+\frac{3}{8}\xi^4\right)\xi\,d\xi,$$

wo

$$\Xi = \sin\Theta\,.$$

Wir wollen zunächst den Wert $x_P = b$ ausschließen, also $b - x_P \neq 0$ annehmen. Als neue Integrationsvariable führen wir $\eta = \frac{1}{2}\xi^2 - \psi$ ein, wo $\psi = \frac{x_P}{b-x_P}$ ist. Dann wird

$$\xi = \sqrt{2(\eta+\psi)},\quad \xi\,d\xi = d\eta$$

$$\frac{1}{8}(b-x_P)\,\xi^4 - \frac{1}{2}x_P\,\xi^2 = \frac{1}{2}(b-x_P)\,\eta^2 - \frac{1}{2}x_P\,\psi;$$

$$1+\frac{1}{2}\xi^2+\frac{3}{8}\xi^4 = \left(1+\psi+\frac{3}{2}\psi^2\right)+(1+3\,\psi)\,\eta+\frac{3}{2}\eta^2$$
$$= E + F\cdot\eta + G\cdot\eta^2,$$

wenn zur Abkürzung

$$1+\psi+\frac{3}{2}\psi^2 = E;\quad 1+3\,\psi = F;\quad \frac{3}{2} = G$$

gesetzt wird. Besitzt das Strahlenbündel eine geringere Öffnung, so daß es genügt, bei der oben angegebenen Transformation $\sin\vartheta = \xi$ statt

$$d\vartheta = \left(1+\frac{1}{2}\xi^2+\frac{3}{8}\xi^4\right)d\xi$$

zu setzen $d\vartheta = (1+\frac{1}{2}\xi^2)\,d\xi$, so wird $E = 1+\psi$; $F = 1$

$G=0$. Genügt es bereits, $d\vartheta = d\xi$ zu setzen[1]), so wird $E=1$; $F=0$; $G=0$. Um diese verschiedenen Fälle gemeinsam behandeln zu können, behalten wir vorläufig die Bezeichnungen E, F, G bei und erhalten so für u_P die Gleichung:

$$u_P = i k e^{i k x_P \left(1 - \frac{1}{2}\psi\right)} \cdot \int\limits_{H_1}^{H_2} J_0\left(k \varrho_P \cdot \sqrt{2(\eta+\psi)}\right) \cdot e^{i k \cdot \frac{1}{2}(b - x_P)\eta^2} \cdot (E + F\cdot\eta + G\cdot\eta^2)\, d\eta,$$

wo

$$H_1 = -\psi,$$
$$H_2 = \tfrac{1}{2}\sin^2\Theta - \psi:$$

Das Argument der Besselschen Funktion $J_0\left(k\varrho_P\sqrt{2(\eta+\psi)}\right)$ können wir in die beiden Summanden

$$\alpha = -k\varrho_P\sqrt{2\psi} \quad \text{und} \quad \beta = +k\varrho_P\left[\sqrt{2(\eta+\psi)} + \sqrt{2\psi}\right]$$

zerlegen. Nun gilt die Beziehung

$$J_0(\alpha+\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \cdot \left(1 + \frac{\beta}{2\alpha}\right)^n \cdot J_n(\alpha),$$

so daß

$$J_0\left(k\varrho_P\sqrt{2(\eta+\psi)}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{k\varrho_P\eta}{\sqrt{2\psi}}\right)^n \cdot \frac{1}{n!} \cdot J_n\left(-k\varrho_P\sqrt{2\psi}\right)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-k\varrho_P\eta}{\sqrt{2\psi}}\right)^n \cdot \frac{1}{n!} \cdot J_n\left(k\varrho_P\sqrt{2\psi}\right)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} (+\eta)^n \cdot \left(\frac{-1}{2\psi}\right)^n \cdot \frac{1}{n!} \cdot \delta^n \cdot J_n(\delta),$$

worin

$$\delta = k\varrho_P\sqrt{2\psi}.$$

Setzen wir noch vorübergehend zur Abkürzung

$$\tfrac{1}{2}k(b - x_P) = A \quad \text{und} \quad \left(-\frac{1}{2\psi}\right)^n \cdot \frac{1}{n!} \cdot \delta^n \cdot J_n(\delta) = H_n; \quad n \geqq 0,$$

---

[1]) Dies können wir auch bei beliebiger Öffnung des Strahlenbündels tun, da es einem in (3) bzw. (3*) hinzutretenden Faktor $\cos\vartheta$ entspricht, was dahin gedeutet werden kann, daß auf der unendlichfernen Wellenfläche eine durch $\cos\vartheta$ bestimmte variable Intensität vorhanden ist.

also

$$J_0\left(k\varrho_P\sqrt{2(\eta+\psi)}\right)=\sum_{n=0}^{\infty}H_n\cdot\eta^n,$$

so wird

$$u_P=ike^{ikx_P\left(1-\frac{1}{2}\psi\right)}\cdot\int\limits_{H_1}^{H_2}e^{i\Delta\eta^2}\cdot(E+F\eta+G\eta^2)\cdot\sum_{n=0}^{\infty}H_n\eta^n d\eta. \tag{6}$$

Bei gegebenem Aufpunkt ist $\sum\limits_{n=0}^{\infty}H_n\cdot\eta^n$ im Intervall $H_1\ldots.H_2$ gleichmäßig konvergent, so daß gliedweise Integration gestattet ist. Da außerdem wegen

$$\lim_{n\to\infty}\frac{J_{n+1}(\delta)}{J_n(\delta)}\to\frac{\delta}{n+1}$$

die Summe $\sum\limits_{n=0}^{\infty}H_n\eta^n$ auch absolut konvergent ist, so dürfen wir die Reihenfolge der Glieder ändern, und erhalten so für das in (6) auftretende Integral die folgenden sechs Integrale:

$$E\cdot\sum_{0}^{\infty}H_{2n}\cdot\int\limits_{H_1}^{H_2}e^{i\Delta\eta^2}\eta^{2n}d\eta+F\cdot\sum_{0}^{\infty}H_{2n+1}\cdot\int\limits_{H_1}^{H_2}e^{i\Delta\eta^2}\eta^{2(n+1)}d\eta$$

$$+G\cdot\sum_{0}^{\infty}H_{2n}\cdot\int\limits_{H_1}^{H_2}e^{i\Delta\eta^2}\eta^{2(n+1)}d\eta$$

$$+E\cdot\sum_{0}^{\infty}H_{2n+1}\cdot\int\limits_{H_1}^{H_2}e^{i\Delta\eta^2}\eta^{2n}\cdot\eta\,d\eta+F\cdot\sum_{0}^{\infty}H_{2n}\cdot\int\limits_{H_1}^{H_2}e^{i\Delta\eta^2}\eta^{2n}\cdot\eta\,d\eta$$

$$+G\cdot\sum_{0}^{\infty}H_{2n+1}\cdot\int\limits_{H_1}^{H_2}e^{i\Delta\eta^2}\eta^{2(n+1)}\cdot\eta\,d\eta$$

Man erkennt leicht durch sukzessive partielle Integration daß

$$\left\{\begin{aligned}\int\limits_{H_1}^{H_2}e^{i\Delta\eta^2}\eta^{2n}d\eta=&\frac{n!!}{(-2i\Delta)^n}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2\Delta}}\cdot\left[C_u+i\cdot S_u\right]_{H_1\cdot\sqrt{\frac{2\Delta}{\pi}}}^{H_2\cdot\sqrt{\frac{2\Delta}{\pi}}}\\&+\frac{n!!}{(-2i\Delta)^n}\cdot\left[\frac{e^{i\Delta\eta^2}}{2i\Delta\eta}\cdot f_n(-2i\Delta\eta^2)\right]_{H_1}^{H_2},\end{aligned}\right. \tag{7}$$

worin

$$C_u=C_u(s)=\int\limits_0^s\cos\frac{\pi}{2}u^2du\quad\text{und}\quad S_u=S_u(s)=\int\limits_0^s\sin\frac{\pi}{2}u^2du$$

die Fresnelschen Integrale sind, zu nehmen für das Argument

$$s = \mathsf{H}_1 \cdot \sqrt{\frac{2A}{\pi}} \quad \text{bzw.} \quad s = \mathsf{H}_2 \cdot \sqrt{\frac{2A}{\pi}};$$

entsprechend:

$$(8) \quad \int\limits_{\mathsf{H}_1}^{\mathsf{H}_2} e^{iA\eta^2} \eta^{2n} \cdot \eta \, d\eta = \frac{n^*!!}{(-2iA)^n} \cdot \left[\frac{e^{iA\eta^2}}{2iA} \cdot f_n^*(-2iA\eta^2)\right]_{\mathsf{H}_1}^{\mathsf{H}_2},$$

wenn gesetzt wird:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad n!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \ldots\ldots \cdot (2n-1) \\ \text{und analog} \;\; n^*!! = 2^n \cdot n! = 2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \cdot \ldots\ldots \cdot (2n) \\ \qquad\qquad\qquad 0!! = 0^*!! = 0! = 1 \end{array} \right.$$

$$(10) \qquad f_n(z) = \sum_1^n \frac{x^\mu}{\mu!!}; \quad f_0(z) = 0.$$

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} f_n^*(x) = \sum\limits_0^n \frac{x^\mu}{\mu^*!!} \left[- \sum\limits_0^n \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^\mu}{\mu!} = e_n\left(\frac{x}{2}\right) \right]; \\ f_0^*(z) = 1; \quad \left[e_\infty\left(\frac{x}{2}\right) = \right] f_\infty^*(z) = e^{\frac{z}{2}}. \end{array} \right.$$

Hierdurch gehen die angegebenen sechs Integrale in folgende neun Ausdrücke über:

$$E \cdot \sum_0^\infty H_{2n} \cdot \frac{n!!}{(-2iA)^n} \cdot \left[\frac{e^{iA\eta^2}}{2iA\eta} \cdot f_n(-2iA\eta^2)\right]_{\mathsf{H}_1}^{\mathsf{H}_2}$$

$$+ E \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2A}} \cdot [C_u + i \cdot S_u]_{\mathsf{H}_1 \cdot \sqrt{\frac{2A}{\pi}}}^{\mathsf{H}_2 \cdot \sqrt{\frac{2A}{\pi}}} \cdot \sum_0^\infty H_{2n} \cdot \frac{n!!}{(-2iA)^n}$$

$$+ F \cdot \sum_0^\infty H_{2n+1} \cdot \frac{(n+1)!!}{(-2iA)^{n+1}} \cdot \left[\frac{e^{iA\eta^2}}{2iA\eta} \cdot f_{n+1}(-2iA\eta^2)\right]_{\mathsf{H}_1}^{\mathsf{H}_2}$$

$$+ F \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2A}} \cdot [C_u + i \cdot S_u]_{\mathsf{H}_1 \cdot \sqrt{\frac{2A}{\pi}}}^{\mathsf{H}_2 \cdot \sqrt{\frac{2A}{\pi}}} \cdot \sum_0^\infty H_{2n+1} \cdot \frac{(n+1)!!}{(-2iA)^{n+1}}$$

$$+ G \cdot \sum_0^\infty H_{2n} \cdot \frac{(n+1)!!}{(-2iA)^{n+1}} \cdot \left[\frac{e^{iA\eta^2}}{2iA\eta} \cdot f_{n+1}(-2iA\eta^2)\right]_{\mathsf{H}_1}^{\mathsf{H}_2}$$

$$+ G \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2A}} \cdot [C_u + i \cdot S_u]_{\mathsf{H}_1 \cdot \sqrt{\frac{2A}{\pi}}}^{\mathsf{H}_2 \cdot \sqrt{\frac{2A}{\pi}}} \cdot \sum_0^\infty H_{2n} \cdot \frac{(n+1)!!}{(-2iA)^{n+1}}$$

$$+ E \cdot \sum_0^\infty H_{2n+1} \cdot \frac{n^*!!}{(-2iA)^n} \cdot \left[\frac{e^{iA\eta^2}}{2iA} \cdot f_n^*(-2iA\eta^2)\right]_{\mathsf{H}_1}^{\mathsf{H}_2}$$

$$+ F \cdot \sum_0^\infty H_{2n} \cdot \frac{n^*!!}{(-2iA)^n} \cdot \left[\frac{e^{iA\eta^2}}{2iA} \cdot f_n^*(-2iA\eta^2)\right]_{\mathsf{H}_1}^{\mathsf{H}_2}$$

$$+ G \cdot \sum_0^\infty H_{2n+1} \cdot \frac{(n+1)^*!!}{(-2iA)^{n+1}} \cdot \left[\frac{e^{iA\eta^2}}{2iA} \cdot f_{n+1}^*(-2iA\eta^2)\right]_{\mathsf{H}_1}^{\mathsf{H}_2}.$$

Von diesen lassen sich nun jeweils die drei untereinander stehenden Summen (nach zweckentsprechender Änderung des Summationsbuchstabens in einigen von ihnen) zusammenfassen. Wir erhalten zunächst, wenn wir noch als Definition $H_{-1} = H_{-2} = 0$ setzen, statt der angegebenen neun Ausdrücke die folgenden Summen:

$$\left[\frac{e^{iA\eta^2}}{2iA\eta} \cdot \sum_0^\infty \frac{(n+1)!!}{(-2iA)^{n+1}} \cdot f_{n+1}(-2iA\eta^2) \cdot (E \cdot H_{2n+2} + F \cdot H_{2n+1} + G \cdot H_{2n})\right]_{\mathsf{H}_1}^{\mathsf{H}_2}$$

$$+ \sqrt{\frac{\pi}{2A}} \cdot [C_u + i \cdot S_u]_{\mathsf{H}_1 \cdot \sqrt{\frac{2A}{\pi}}}^{\mathsf{H}_2 \cdot \sqrt{\frac{2A}{\pi}}} \sum_0^\infty \cdot \frac{n!!}{(-2iA)^n} \cdot (E \cdot H_{2n} + F \cdot H_{2n-1} + G \cdot H_{2n-2})$$

$$+ \left[\frac{e^{iA\eta^2}}{2iA} \cdot \sum_0^\infty \frac{n^*!!}{(-2iA)^n} \cdot f_n^*(-2iA\eta^2) \cdot (E \cdot H_{2n+1} + F \cdot H_{2n} + G \cdot H_{2n-1})\right]_{\mathsf{H}_1}^{\mathsf{H}_2}.$$

Führen wir nun wieder für A und H_n die ursprünglichen Werte ein und beachten, daß für $p \neq 0$

$$J_p(\delta) = \frac{\delta}{2p} \cdot \{J_{p-1}(\delta) + J_{p+1}(\delta)\}$$

ist, so erhalten wir nach verschiedenen weiteren Umformungen, wenn wir noch einige unten angegebene abkürzende Bezeichnungen einführen, für u_P:

(12) $$u_P = e^{ikz_P\left(1 - \frac{1}{2}\psi\right)} \cdot \{\mathbf{F}(\mathsf{H}_2) - \mathbf{F}(\mathsf{H}_1)\},$$

worin:

(13) $$\psi = \frac{z_P}{b - z_P}; \quad \mathsf{H}_1 = -\psi; \quad \mathsf{H}_2 = \tfrac{1}{2}\sin^2\Theta - \psi$$

(14) $$\mathbf{F}(\mathsf{H}) = \mathbf{D}(\mathsf{H}) + \mathbf{E}(\mathsf{H}) + \mathbf{G}(\mathsf{H}) + \mathbf{K}(\mathsf{H}).$$

Ferner:

$$(15)\quad \begin{cases} \boldsymbol{D}(\mathsf{H}) = \sqrt{\dfrac{\pi k}{b - x_P}} \cdot [i \cdot C_u - S_u] \cdot \displaystyle\sum_0^\infty (i\xi)^n \cdot n!! \\ \qquad\qquad \cdot \dfrac{\delta^{2n} \cdot J_{2n}(\delta)}{(2n)!} \cdot \{g_{2n} - i \cdot h_{2n+1}\}, \end{cases}$$

$$(16)\quad \begin{cases} \boldsymbol{E}(\mathsf{H}) = \dfrac{e^{ik\frac{1}{2}(b-x_P)\mathsf{H}^2}}{(b - x_P) \cdot \mathsf{H}} \cdot \displaystyle\sum_0^\infty (i\xi)^n \cdot n!! \\ \qquad\qquad \cdot \dfrac{\delta^{2n} \cdot J_{2n}(\delta)}{(2n)!} \cdot \{g_{2n} \cdot f_n - i \cdot h_{2n+1} \cdot f_{n+1}\}, \end{cases}$$

$$(17)\quad \begin{cases} \boldsymbol{G}(\mathsf{H}) = \dfrac{e^{ik\frac{1}{2}(b-x_P)\mathsf{H}^2}}{2x_P} \cdot \displaystyle\sum_0^\infty (i\xi)^n \cdot n^*!! \\ \qquad\qquad \cdot \dfrac{\delta^{2n+1} \cdot J_{2n+1}(\delta)}{(2n+1)!} \cdot \{g_{2n+1} \cdot f_n^* - i \cdot h_{2n+2} \cdot f_{n+1}^*\}, \end{cases}$$

$$(18)\quad \boldsymbol{K}(\mathsf{H}) = \frac{e^{ik\frac{1}{2}(b-x_P)\mathsf{H}^2}}{b - x_P} \cdot J_0(\delta) \cdot F.$$

Hierin sind

$$(19)\quad C_u = C_u\left(\mathsf{H} \cdot \sqrt{\frac{k(b-x_P)}{\pi}}\right) \quad \text{und} \quad S_u = S_u\left(\mathsf{H} \cdot \sqrt{\frac{k(b-x_P)}{\pi}}\right)$$

die vom Argument $\mathsf{H} \cdot \sqrt{\frac{k(b-x_P)}{\pi}}$ zu nehmenden Fresnelschen Integrale. Ferner ist:

$$(20)\quad \xi = \frac{b - x_P}{4k x_P^2} = \frac{1}{4k x_P \psi}; \qquad \delta = k \varrho_P \sqrt{2\psi};$$

$$(21)\quad f_n = f_n\left(-ik(b - x_P)\mathsf{H}^2\right); \quad f_n^* = f_n^*\left(-ik(b - x_P)\mathsf{H}^2\right).$$

$$(22)\quad g_n = E - F \cdot \frac{n \cdot \psi}{n-1}, \qquad (n \neq 1); \qquad g_1 = g_0;$$

$$(23)\quad h_n = F \cdot \frac{\delta^2}{4k x_P \cdot n} - G \cdot \frac{n}{k(b - x_P)}, \quad (n \neq 0).$$

Für die verschiedenen oben angegebenen Wertesysteme E, F, G, die von der Größe der Öffnung des Strahlenbündels abhängen, erhalten wir für g_n und h_n folgende Ausdrücke:

	$E = 1 + \psi + \frac{3}{2}\psi^2$ $F = 1 + 3\psi$ $G = \frac{3}{2}$	$E = 1 + \psi$ $F = 1$ $G = 0$	$E = 1$ $F = 0$ $G = 0$
g_n $(n \neq 1)$	$1 - \frac{1}{n-1} \cdot \psi - \frac{3}{2}\,\frac{n+1}{n-1} \cdot \psi^2$	$1 - \frac{1}{n-1} \cdot \psi$	1
$g_1 (= g_0)$	$1 + \psi + \frac{3}{2}\psi^2$	$1 + \psi$	1
h_n $(n \neq 0)$	$\frac{1}{2k} \cdot \left\{\frac{\delta^2}{2 x_p n} \cdot (1 + 3\psi) - \frac{3n}{b - x_p}\right\}$	$\frac{\delta^2}{4 k x_p \cdot n}$	0

Im allgemeinen wird es genügen, die in der letzten Spalte angegebenen Werte zu benutzen, also in der Ausgangsgleichung für u_P das Differential $d\,\vartheta$ durch das Differential $d\,(\sin\vartheta)$ ersetzt zu denken.[1]) Es vereinfachen sich dadurch die Ausdrücke $\boldsymbol{D}(\mathsf{H})$; $\boldsymbol{E}(\mathsf{H})$; $\boldsymbol{G}(\mathsf{H})$ sehr wesentlich, während $\boldsymbol{K}(\mathsf{H}) = 0$ wird. Wir erhalten so:

$$(15^*)\quad \boldsymbol{D}(\mathsf{H}) = \sqrt{\frac{\pi k}{b - x_P}} \cdot [i \cdot C_u - S_u] \cdot \sum_0^\infty (i\,\xi)^n \cdot n!! \cdot \frac{\delta^{2n} \cdot J_{2n}(\delta)}{(2n)!},$$

$$(16^*)\quad \boldsymbol{E}(\mathsf{H}) = \frac{e^{ik \cdot \frac{1}{2}(b - x_P)\mathsf{H}^2}}{(b - x_P) \cdot \mathsf{H}} \cdot \sum_0^\infty (i\,\xi)^n \cdot n!! \cdot \frac{\delta^{2n} \cdot J_{2n}(\delta)}{(2n)!} \cdot f_n,$$

$$(17^*)\quad \boldsymbol{G}(\mathsf{H}) = -\frac{e^{ik \cdot \frac{1}{2}(b - x_P)\mathsf{H}^2}}{2 x_P} \cdot \sum_0^\infty (i\,\xi)^n \cdot n^*!! \cdot \frac{\delta^{2n+1} \cdot J_{2n+1}(\delta)}{(2n+1)!} \cdot f_n^*,$$

$$(18^*)\quad \boldsymbol{K}(\mathsf{H}) = 0.$$

Für die Rechnung sei bemerkt, daß die in $\boldsymbol{D}(\mathsf{H}_1)$ und $\boldsymbol{D}(\mathsf{H}_2)$ auftretenden Summen von H unabhängig und demnach identisch sind, sodaß $\boldsymbol{D}(\mathsf{H}_1)$ und $\boldsymbol{D}(\mathsf{H}_2)$ bei der zahlenmäßigen Auswertung zusammengefaßt werden können. Wir erwähnen noch, daß

$$\frac{n!!}{(2n)!} = \frac{1}{n^*!!} \quad \text{und} \quad \frac{n^*!!}{(2n+1)!} = \frac{1}{(n+1)!!}$$

ist. Daß die in $\boldsymbol{D}(\mathsf{H})$, $\boldsymbol{E}(\mathsf{H})$, $\boldsymbol{G}(\mathsf{H})$ auftretenden Summen konvergieren, erkennt man sofort.

Um die beim Übergang über die Kaustik längs eines geometrisch-optischen Lichtstrahles auftretenden Lichtverhält-

---

1) Vgl. Anm. 1 auf S. 745.

nisse zu betrachten, haben wir in den Formeln (12) bis (23) die Variablen x_P und ϱ_P zu ersetzen durch die aus (1) sich ergebenden Werte

$$x_P = \tfrac{1}{8} b \cdot \cos\vartheta_P \cdot (3 \sin^4\vartheta_P + B_P)$$
$$\varrho_P = \tfrac{1}{8} b \cdot \sin\vartheta_P \cdot (-4 \sin^2\vartheta_P + 3 \sin^4\vartheta_P + B_P)$$

und sodann ϑ_P konstant zu halten und B_P zu variieren.

Für die numerische Auswertung der Formeln dieses Paragraphen wurden verschiedene Tabellen aufgestellt, von denen einige, die allgemeineres Interesse beanspruchen dürfen, nachfolgend mitgeteilt seien.

Tabelle 1.

$n! = 1\cdot 2\cdot 3\cdot 4\cdot \ldots \cdot n$; $n!! = 1\cdot 3\cdot 5\cdot 7\cdot \ldots \cdot(2n-1)$;
$n^*!! = 2^n\cdot n! = 2\cdot 4\cdot 6\cdot 8\cdot \ldots \cdot 2n$; $(n = 0, 1, 2, \ldots, 20)$

n	$n!$	$n!!$	$2^n\cdot n! = n^*!!$
0	$1{,}0 \cdot 10^0$	$1{,}0 \cdot 10^0$	$1{,}0 \cdot 10^0$
1	$1{,}0 \cdot 10^0$	$1{,}0 \cdot 10^0$	$2{,}0 \cdot 10^0$
2	$2{,}0 \cdot 10^0$	$3{,}0 \cdot 10^0$	$8{,}0 \cdot 10^0$
3	$6{,}0 \cdot 10^0$	$1{,}5 \cdot 10^{+1}$	$4{,}8 \cdot 10^{+1}$
4	$2{,}4 \cdot 10^{+1}$	$1{,}05 \cdot 10^{+2}$	$3{,}84 \cdot 10^{+2}$
5	$1{,}2 \cdot 10^{+2}$	$9{,}45 \cdot 10^{+2}$	$3{,}84 \cdot 10^{+3}$
6	$7{,}2 \cdot 10^{+2}$	$1{,}0395 \cdot 10^{+4}$	$4{,}608 \cdot 10^{+4}$
7	$5{,}04 \cdot 10^{+3}$	$1{,}3514 \cdot 10^{+5}$	$6{,}4512 \cdot 10^{+5}$
8	$4{,}032 \cdot 10^{+4}$	$2{,}0270 \cdot 10^{+6}$	$1{,}0322 \cdot 10^{+7}$
9	$3{,}6288 \cdot 10^{+5}$	$3{,}4459 \cdot 10^{+7}$	$1{,}8579 \cdot 10^{+8}$
10	$3{,}6288 \cdot 10^{+6}$	$6{,}5473 \cdot 10^{+8}$	$3{,}7159 \cdot 10^{+9}$
11	$3{,}9917 \cdot 10^{+7}$	$1{,}3749 \cdot 10^{+10}$	$8{,}1750 \cdot 10^{+10}$
12	$4{,}7900 \cdot 10^{+8}$	$3{,}1623 \cdot 10^{+11}$	$1{,}9620 \cdot 10^{+12}$
13	$6{,}2270 \cdot 10^{+9}$	$7{,}9059 \cdot 10^{+12}$	$5{,}1012 \cdot 10^{+13}$
14	$8{,}7178 \cdot 10^{+10}$	$2{,}1346 \cdot 10^{+14}$	$1{,}4283 \cdot 10^{+15}$
15	$1{,}3077 \cdot 10^{+12}$	$6{,}1903 \cdot 10^{+15}$	$4{,}2850 \cdot 10^{+16}$
16	$2{,}0923 \cdot 10^{+13}$	$1{,}9190 \cdot 10^{+17}$	$1{,}3712 \cdot 10^{+18}$
17	$3{,}5569 \cdot 10^{+14}$	$6{,}3327 \cdot 10^{+18}$	$4{,}6621 \cdot 10^{+19}$
18	$6{,}4024 \cdot 10^{+15}$	$2{,}2164 \cdot 10^{+20}$	$1{,}6783 \cdot 10^{+21}$
19	$1{,}2165 \cdot 10^{+17}$	$8{,}2008 \cdot 10^{+21}$	$6{,}3777 \cdot 10^{+22}$
20	$2{,}4329 \cdot 10^{+18}$	$3{,}1983 \cdot 10^{+23}$	$2{,}5511 \cdot 10^{+24}$

Tabelle 2.

Die Reziprokwerte von

$$n! = 1\cdot 2\cdot 3\cdot 4\cdot \ldots \cdot n;\; n!! = 1\cdot 3\cdot 5\cdot 7\cdot \ldots \cdot (2n-1);$$

$$n^*!! = 2^n\cdot n! = 2\cdot 4\cdot 6\cdot 8\cdot \ldots \cdot 2n;\; (n = 0, 1, 2, \ldots, 20)$$

n	$\frac{1}{n!}$	$\frac{1}{n!!}$	$\frac{(\frac{1}{2})^n}{n!} = \frac{1}{2^n\cdot n!} = \frac{1}{n^*!!}$
0	$1{,}0 \cdot 10^{0}$	$1{,}0 \cdot 10^{0}$	$1{,}0 \cdot 10^{0}$
1	$1{,}0 \cdot 10^{0}$	$1{,}0 \cdot 10^{0}$	$5{,}0 \cdot 10^{-1}$
2	$5{,}0 \cdot 10^{-1}$	$3{,}33333 \cdot 10^{-1}$	$1{,}25 \cdot 10^{-1}$
3	$1{,}6667 \cdot 10^{-1}$	$6{,}66667 \cdot 10^{-2}$	$2{,}08333 \cdot 10^{-2}$
4	$4{,}1667 \cdot 10^{-2}$	$9{,}52381 \cdot 10^{-3}$	$2{,}60416 \cdot 10^{-3}$
5	$8{,}3333 \cdot 10^{-3}$	$1{,}05820 \cdot 10^{-3}$	$2{.}60416 \cdot 10^{-4}$
6	$1{,}3889 \cdot 10^{-3}$	$9{,}62001 \cdot 10^{-5}$	$2{,}17013 \cdot 10^{-5}$
7	$1{,}9841 \cdot 10^{-4}$	$7{,}40001 \cdot 10^{-6}$	$1{,}55010 \cdot 10^{-6}$
8	$2{,}4802 \cdot 10^{-5}$	$4{,}93334 \cdot 10^{-7}$	$9{,}68812 \cdot 10^{-8}$
9	$2{,}7557 \cdot 10^{-6}$	$2{,}90197 \cdot 10^{-8}$	$5{,}38228 \cdot 10^{-9}$
10	$2{,}7557 \cdot 10^{-7}$	$1{,}52735 \cdot 10^{-9}$	$2{,}69114 \cdot 10^{-10}$
11	$2{,}5052 \cdot 10^{-8}$	$7{,}2731 \cdot 10^{-11}$	$1{,}22324 \cdot 10^{-11}$
12	$2{,}0877 \cdot 10^{-9}$	$3{,}1622 \cdot 10^{-12}$	$5{,}0969 \cdot 10^{-13}$
13	$1{,}6059 \cdot 10^{-10}$	$1{,}2649 \cdot 10^{-13}$	$1{,}9603 \cdot 10^{-14}$
14	$1{,}1471 \cdot 10^{-11}$	$4{,}6848 \cdot 10^{-15}$	$7{,}0012 \cdot 10^{-16}$
15	$7{,}6472 \cdot 10^{-13}$	$1{,}6154 \cdot 10^{-16}$	$2{,}3337 \cdot 10^{-17}$
16	$4{,}7795 \cdot 10^{-14}$	$5{,}2111 \cdot 10^{-18}$	$7{,}2929 \cdot 10^{-19}$
17	$2{,}8115 \cdot 10^{-15}$	$1{,}5791 \cdot 10^{-19}$	$2{,}1450 \cdot 10^{-20}$
18	$1{,}5619 \cdot 10^{-16}$	$4{,}5118 \cdot 10^{-21}$	$5{,}9583 \cdot 10^{-22}$
19	$8{,}2206 \cdot 10^{-18}$	$1{,}2194 \cdot 10^{-22}$	$1{,}5680 \cdot 10^{-23}$
20	$4{,}1103 \cdot 10^{-19}$	$3{,}1267 \cdot 10^{-24}$	$3{,}9199 \cdot 10^{-25}$

Tabelle 3.

$$n!!\cdot \frac{\delta^{2n}\cdot J_{2n}(\delta)}{(2n)!} = \frac{\delta^{2n}\cdot J_{2n}(\delta)}{n^*!!}$$

$$\left[\text{wird für } \delta = 0 \text{ gleich } \begin{cases} 1, & \text{wenn } n = 0 \\ 0, & \text{wenn } n > 0 \end{cases}\right].$$

n	$\delta = 1$	$\delta = 2$	$\delta = 3$
0	$+7{,}652 \cdot 10^{-1}$	$+2{,}239 \cdot 10^{-1}$	$-2{,}601 \cdot 10^{-1}$
1	$+5{,}7450 \cdot 10^{-2}$	$+7{,}056 \cdot 10^{-1}$	$+2{,}1875 \cdot 10^{0}$
2	$+3{,}0963 \cdot 10^{-4}$	$+6{,}800 \cdot 10^{-2}$	$+1{,}3365 \cdot 10^{0}$
3	$+4{,}3624 \cdot 10^{-7}$	$+1{,}6026 \cdot 10^{-3}$	$+1{,}7298 \cdot 10^{-1}$
4	$+2{,}4537 \cdot 10^{-10}$	$+1{,}4787 \cdot 10^{-5}$	$+8{,}4456 \cdot 10^{-3}$
5	$+6{,}8517 \cdot 10^{-14}$	$+6{,}7068 \cdot 10^{-8}$	$+1{,}9884 \cdot 10^{-4}$
6	$+1{,}0851 \cdot 10^{-17}$	$+1{,}7182 \cdot 10^{-10}$	$+2{,}6249 \cdot 10^{-6}$
7	$+1{,}0680 \cdot 10^{-21}$	$+2{,}7251 \cdot 10^{-13}$	$+2{,}1353 \cdot 10^{-8}$
8	$+9{,}6881 \cdot 10^{-26}$	$+2{,}8609 \cdot 10^{-16}$	$+1{,}1464 \cdot 10^{-10}$
9	—	$+2{,}0881 \cdot 10^{-19}$	$+4{,}2747 \cdot 10^{-13}$
10	—	—	$+1{,}1523 \cdot 10^{-15}$

Tabelle 3. (Fortsetzung.)

n	$\delta = 4$	$\delta = 5$	$\delta = 6$
0	$-3{,}971 \cdot 10^{-1}$	$-1{,}776 \cdot 10^{-1}$	$+1{,}506 \cdot 10^{-1}$
1	$+2{,}9128 \cdot 10^{0}$	$+5{,}8213 \cdot 10^{-1}$	$-4{,}3722 \cdot 10^{0}$
2	$+8{,}9952 \cdot 10^{0}$	$+3{,}0563 \cdot 10^{+1}$	$+5{,}7931 \cdot 10^{+1}$
3	$+4{,}1889 \cdot 10^{0}$	$+4{,}2643 \cdot 10^{+1}$	$+2{,}3891 \cdot 10^{+2}$
4	$+6{,}8763 \cdot 10^{-1}$	$+1{,}8728 \cdot 10^{+1}$	$+2{,}4726 \cdot 10^{+2}$
5	$+5{,}3251 \cdot 10^{-2}$	$+3{,}7334 \cdot 10^{0}$	$+1{,}0966 \cdot 10^{+2}$
6	$+2{,}2806 \cdot 10^{-3}$	$+4{,}0414 \cdot 10^{-1}$	$+2{,}5755 \cdot 10^{+1}$
7	$+5{,}9753 \cdot 10^{-5}$	$+2{,}6500 \cdot 10^{-2}$	$+3{,}6149 \cdot 10^{0}$
8	$+1{,}0286 \cdot 10^{-6}$	$+1{,}1346 \cdot 10^{-3}$	$+3{,}2852 \cdot 10^{-1}$
9	$+1{,}2254 \cdot 10^{-8}$	$+3{,}3488 \cdot 10^{-5}$	$+2{,}0477 \cdot 10^{-2}$
10	$+1{,}0534 \cdot 10^{-10}$	$+7{,}1089 \cdot 10^{-7}$	$+9{,}1465 \cdot 10^{-4}$

n	$\delta = 7$	$\delta = 8$	$\delta = 9$
0	$+3{,}001 \cdot 10^{-1}$	$+1{,}717 \cdot 10^{-1}$	$-9{,}033 \cdot 10^{-2}$
1	$-7{,}3843 \cdot 10^{0}$	$-3{,}616 \cdot 10^{0}$	$+5{,}8644 \cdot 10^{0}$
2	$+4{,}7361 \cdot 10^{+1}$	$-5{,}3965 \cdot 10^{+1}$	$-2{,}1774 \cdot 10^{+2}$
3	$+8{,}3138 \cdot 10^{+2}$	$+1{,}8437 \cdot 10^{+3}$	$+2{,}2618 \cdot 10^{+3}$
4	$+1{,}9217 \cdot 10^{+3}$	$+9{,}7649 \cdot 10^{+3}$	$+3{,}4202 \cdot 10^{+4}$
5	$+1{,}7317 \cdot 10^{+3}$	$+1{,}6992 \cdot 10^{+4}$	$+1{,}1323 \cdot 10^{+5}$
6	$+7{,}9776 \cdot 10^{+2}$	$+1{,}4352 \cdot 10^{+4}$	$+1{,}6787 \cdot 10^{+5}$
7	$+2{,}1573 \cdot 10^{+2}$	$+6{,}9470 \cdot 10^{+3}$	$+1{,}3812 \cdot 10^{+5}$
8	$+3{,}7380 \cdot 10^{+1}$	$+2{,}1273 \cdot 10^{+3}$	$+7{,}0609 \cdot 10^{+4}$
9	$+4{,}4147 \cdot 10^{0}$	$+4{,}3999 \cdot 10^{+2}$	$+2{,}4139 \cdot 10^{+4}$
10	$+3{,}7170 \cdot 10^{-1}$	$+6{,}4565 \cdot 10^{+1}$	$+5{,}8140 \cdot 10^{+3}$

n	$\delta = 10$	$\delta = 11$	$\delta = 12$
0	$-2{,}459 \cdot 10^{-1}$	$-1{,}712 \cdot 10^{-1}$	$+4{,}769 \cdot 10^{-2}$
1	$+1{,}273 \cdot 10^{+1}$	$+8{,}4095 \cdot 10^{0}$	$-6{,}1150 \cdot 10^{0}$
2	$-2{,}745 \cdot 10^{+2}$	$-2{,}7525 \cdot 10^{+1}$	$+4{,}7304 \cdot 10^{+2}$
3	$-3{,}0125 \cdot 10^{+2}$	$-7{,}4407 \cdot 10^{+3}$	$-1{,}5160 \cdot 10^{+4}$
4	$+8{,}2788 \cdot 10^{+4}$	$+1{,}2560 \cdot 10^{+5}$	$+5{,}0503 \cdot 10^{+4}$
5	$+5{,}4037 \cdot 10^{+5}$	$+1{,}8940 \cdot 10^{+6}$	$+4{,}8453 \cdot 10^{+6}$
6	$+1{,}3752 \cdot 10^{+6}$	$+8{,}2817 \cdot 10^{+6}$	$+3{,}7789 \cdot 10^{+7}$
7	$+1{,}8539 \cdot 10^{+6}$	$+1{,}7877 \cdot 10^{+7}$	$+1{,}2944 \cdot 10^{+8}$
8	$+1{,}5181 \cdot 10^{+6}$	$+2{,}2748 \cdot 10^{+7}$	$+2{,}5057 \cdot 10^{+8}$
9	$+8{,}2026 \cdot 10^{+5}$	$+1{,}8793 \cdot 10^{+7}$	$+3{,}0836 \cdot 10^{+8}$
10	$+3{,}0975 \cdot 10^{+5}$	$+1{,}0737 \cdot 10^{+7}$	$+2{,}5916 \cdot 10^{+8}$

n	$\delta = 13$	$\delta = 14$	$\delta = 15$
0	$+2{,}069 \cdot 10^{-1}$	$+1{,}711 \cdot 10^{-1}$	$-1{,}422 \cdot 10^{-2}$
1	$-1{,}8396 \cdot 10^{+1}$	$-1{,}4896 \cdot 10^{+1}$	$+4{,}6766 \cdot 10^{0}$
2	$+7{,}8292 \cdot 10^{+2}$	$+3{,}6610 \cdot 10^{+2}$	$-7{,}5431 \cdot 10^{+2}$
3	$-1{,}1866 \cdot 10^{+4}$	$+1{,}2732 \cdot 10^{+4}$	$+4{,}8910 \cdot 10^{+4}$
4	$-2{,}9953 \cdot 10^{+5}$	$-8{,}9165 \cdot 10^{+5}$	$-1{,}1613 \cdot 10^{+6}$
5	$+8{,}3939 \cdot 10^{+6}$	$+6{,}4035 \cdot 10^{+6}$	$-1{,}3526 \cdot 10^{+7}$
6	$+1{,}3221 \cdot 10^{+8}$	$+3{,}5125 \cdot 10^{+8}$	$+6{,}6648 \cdot 10^{+8}$
7	$+7{,}2508 \cdot 10^{+8}$	$+3{,}1952 \cdot 10^{+9}$	$+1{,}1150 \cdot 10^{+10}$
8	$+2{,}1094 \cdot 10^{+9}$	$+1{,}3954 \cdot 10^{+10}$	$+7{,}3944 \cdot 10^{+10}$
9	$+3{,}7946 \cdot 10^{+9}$	$+3{,}6233 \cdot 10^{+10}$	$+2{,}7546 \cdot 10^{+11}$
10	$+4{,}5881 \cdot 10^{+9}$	$+6{,}1987 \cdot 10^{+10}$	$+6{,}5862 \cdot 10^{+11}$

Tabelle 4.

$$n^{*}!! \cdot \frac{\delta^{2n+1} \cdot J_{2n+1}(\delta)}{(2n+1)!} = \frac{\delta^{2n+1} \cdot J_{2n+1}(\delta)}{(n+1)!!} \quad [\text{wird für } \delta = 0 \text{ gleich } 0]$$

n	$\delta = 1$	$\delta = 2$	$\delta = 3$
0	$+ 4{,}4010 \cdot 10^{-1}$	$+ 1{,}1534 \cdot 10^{0}$	$+ 1{,}0173 \cdot 10^{0}$
1	$+ 6{,}5199 \cdot 10^{-3}$	$+ 3{,}4374 \cdot 10^{-1}$	$+ 2{,}7819 \cdot 10^{0}$
2	$+ 1{,}6653 \cdot 10^{-5}$	$+ 1{,}5018 \cdot 10^{-2}$	$+ 6{,}9709 \cdot 10^{-1}$
3	$+ 1{,}4305 \cdot 10^{-8}$	$+ 2{,}1320 \cdot 10^{-4}$	$+ 5{,}3051 \cdot 10^{-2}$
4	$+ 5{,}5545 \cdot 10^{-12}$	$+ 1{,}3502 \cdot 10^{-6}$	$+ 1{,}7580 \cdot 10^{-3}$
5	$+ 1{,}1525 \cdot 10^{-15}$	$+ 4{,}5393 \cdot 10^{-9}$	$+ 3{,}0573 \cdot 10^{-5}$
6	$+ 1{,}4252 \cdot 10^{-19}$	$+ 9{,}0628 \cdot 10^{-12}$	$+ 3{,}1371 \cdot 10^{-7}$
7	$+ 1{,}1347 \cdot 10^{-23}$	$+ 1{,}1612 \cdot 10^{-14}$	$+ 2{,}0585 \cdot 10^{-9}$
8	—	$+ 1{,}0114 \cdot 10^{-17}$	$+ 9{,}1591 \cdot 10^{-12}$
9	—	$+ 6{,}4064 \cdot 10^{-21}$	$+ 2{,}8902 \cdot 10^{-14}$
10	—	—	$+ 6{,}6948 \cdot 10^{-17}$

n	$\delta = 4$	$\delta = 5$	$\delta = 6$
0	$- 2{,}6416 \cdot 10^{-1}$	$- 1{,}6380 \cdot 10^{0}$	$- 1{,}6602 \cdot 10^{0}$
1	$+ 9{,}1775 \cdot 10^{0}$	$+ 1{,}5200 \cdot 10^{+1}$	$+ 8{,}2656 \cdot 10^{0}$
2	$+ 9{,}0181 \cdot 10^{0}$	$+ 5{,}4395 \cdot 10^{+1}$	$+ 1{,}8771 \cdot 10^{+2}$
3	$+ 2{,}3687 \cdot 10^{0}$	$+ 3{,}9717 \cdot 10^{+1}$	$+ 3{,}4553 \cdot 10^{+2}$
4	$+ 2{,}6037 \cdot 10^{-1}$	$+ 1{,}1409 \cdot 10^{+1}$	$+ 2{,}2578 \cdot 10^{+2}$
5	$+ 1{,}4768 \cdot 10^{-2}$	$+ 1{,}6483 \cdot 10^{0}$	$+ 7{,}1477 \cdot 10^{+1}$
6	$+ 4{,}8961 \cdot 10^{-4}$	$+ 1{,}3739 \cdot 10^{-1}$	$+ 1{,}2826 \cdot 10^{+1}$
7	$+ 1{,}0319 \cdot 10^{-5}$	$+ 7{,}2224 \cdot 10^{-3}$	$+ 1{,}4363 \cdot 10^{0}$
8	$+ 1{,}4693 \cdot 10^{-7}$	$+ 2{,}5529 \cdot 10^{-4}$	$+ 1{,}0743 \cdot 10^{-1}$
9	$+ 1{,}4764 \cdot 10^{-9}$	$+ 6{,}3595 \cdot 10^{-6}$	$+ 5{,}6421 \cdot 10^{-3}$
10	$+ 1{,}0905 \cdot 10^{-11}$	$+ 1{,}1597 \cdot 10^{-7}$	$+ 2{,}1619 \cdot 10^{-4}$

n	$\delta = 7$	$\delta = 8$	$\delta = 9$
0	$- 3{,}2781 \cdot 10^{-2}$	$+ 1{,}8768 \cdot 10^{0}$	$+ 2{,}2077 \cdot 10^{0}$
1	$- 1{,}9162 \cdot 10^{+1}$	$- 4{,}9682 \cdot 10^{+1}$	$- 4{,}3959 \cdot 10^{+1}$
2	$+ 3{,}8982 \cdot 10^{+2}$	$+ 4{,}0588 \cdot 10^{+2}$	$- 2{,}1667 \cdot 10^{+2}$
3	$+ 1{,}8322 \cdot 10^{+3}$	$+ 6{,}4033 \cdot 10^{+3}$	$+ 1{,}4918 \cdot 10^{+4}$
4	$+ 2{,}5161 \cdot 10^{+3}$	$+ 1{,}7938 \cdot 10^{+4}$	$+ 8{,}8103 \cdot 10^{+4}$
5	$+ 1{,}5855 \cdot 10^{+3}$	$+ 2{,}1155 \cdot 10^{+4}$	$+ 1{,}8784 \cdot 10^{+5}$
6	$+ 5{,}5222 \cdot 10^{+2}$	$+ 1{,}3323 \cdot 10^{+4}$	$+ 2{,}0371 \cdot 10^{+5}$
7	$+ 1{,}1849 \cdot 10^{+2}$	$+ 5{,}0790 \cdot 10^{+3}$	$+ 1{,}3062 \cdot 10^{+5}$
8	$+ 1{,}6837 \cdot 10^{+1}$	$+ 1{,}2690 \cdot 10^{+3}$	$+ 5{,}4205 \cdot 10^{+4}$
9	$+ 1{,}6711 \cdot 10^{0}$	$+ 2{,}1995 \cdot 10^{+2}$	$+ 1{,}5469 \cdot 10^{+4}$
10	$+ 1{,}2049 \cdot 10^{-1}$	$+ 2{,}7571 \cdot 10^{+1}$	$+ 3{,}1756 \cdot 10^{+3}$

Tabelle 4. (Fortsetzung.)

n	$\delta = 10$	$\delta = 11$	$\delta = 12$
0	$+4{,}3470 \cdot 10^{-1}$	$-1{,}9448 \cdot 10^{0}$	$-2{,}6808 \cdot 10^{0}$
1	$+1{,}9460 \cdot 10^{+1}$	$+1{,}0085 \cdot 10^{+2}$	$+1{,}1238 \cdot 10^{+2}$
2	$-1{,}5607 \cdot 10^{+3}$	$-2{,}5586 \cdot 10^{+3}$	$-1{,}2188 \cdot 10^{+3}$
3	$+2{,}0638 \cdot 10^{+4}$	$+3{,}4111 \cdot 10^{+3}$	$-5{,}8117 \cdot 10^{+4}$
4	$+3{,}0889 \cdot 10^{+5}$	$+7{,}7074 \cdot 10^{+5}$	$+1{,}2580 \cdot 10^{+6}$
5	$+1{,}1842 \cdot 10^{+6}$	$+5{,}5168 \cdot 10^{+6}$	$+1{,}9328 \cdot 10^{+7}$
6	$+2{,}1438 \cdot 10^{+6}$	$+1{,}6424 \cdot 10^{+7}$	$+9{,}5087 \cdot 10^{+7}$
7	$+2{,}2240 \cdot 10^{+6}$	$+2{,}6811 \cdot 10^{+7}$	$+2{,}4026 \cdot 10^{+8}$
8	$+1{,}4673 \cdot 10^{+6}$	$+2{,}7224 \cdot 10^{+7}$	$+3{,}6686 \cdot 10^{+8}$
9	$+6{,}5907 \cdot 10^{+5}$	$+1{,}8589 \cdot 10^{+7}$	$+3{,}7037 \cdot 10^{+8}$
10	$+2{,}1143 \cdot 10^{+5}$	$+8{,}9884 \cdot 10^{+6}$	$+2{,}6229 \cdot 10^{+8}$

n	$\delta = 13$	$\delta = 14$	$\delta = 15$
0	$-9{,}1416 \cdot 10^{-1}$	$+1{,}8676 \cdot 10^{0}$	$+3{,}0765 \cdot 10^{0}$
1	$+2{,}4313 \cdot 10^{0}$	$-1{,}6171 \cdot 10^{+2}$	$-2{,}1825 \cdot 10^{+2}$
2	$+3{,}2575 \cdot 10^{+3}$	$+7{,}9024 \cdot 10^{+3}$	$+6{,}6066 \cdot 10^{+3}$
3	$-1{,}4378 \cdot 10^{+5}$	$-1{,}5139 \cdot 10^{+5}$	$+5{,}6073 \cdot 10^{+4}$
4	$+7{,}5158 \cdot 10^{+5}$	$-2{,}4989 \cdot 10^{+6}$	$-8{,}9496 \cdot 10^{+6}$
5	$+5{,}0464 \cdot 10^{+7}$	$+9{,}1822 \cdot 10^{+7}$	$+8{,}3169 \cdot 10^{+7}$
6	$+4{,}2607 \cdot 10^{+8}$	$+1{,}4895 \cdot 10^{+9}$	$+4{,}0138 \cdot 10^{+9}$
7	$+1{,}6575 \cdot 10^{+9}$	$+9{,}0103 \cdot 10^{+9}$	$+3{,}9166 \cdot 10^{+10}$
8	$+3{,}7429 \cdot 10^{+9}$	$+2{,}9837 \cdot 10^{+10}$	$+1{,}9022 \cdot 10^{+11}$
9	$+5{,}4751 \cdot 10^{+9}$	$+6{,}2291 \cdot 10^{+10}$	$+5{,}6104 \cdot 10^{+11}$
10	$+5{,}5470 \cdot 10^{+9}$	$+8{,}8690 \cdot 10^{+10}$	$+1{,}1079 \cdot 10^{+12}$

§ 15.

Betrachten wir speziell die Lichtverhältnisse in der durch die Spitze der geometrisch-optischen Kaustik gelegten achsensenkrechten Ebene, so erhalten wir u_P entweder direkt aus (3*) des vorigen Paragraphen, indem wir dort $x_P = 0$ setzen und darauf die Integration in ähnlicher Art wie vorstehend ausführen, oder indem wir in den Gleichungen (12) bis (23) des § 14 $x_P = 0$ setzen. In diesem Falle haben wir zu beachten, daß jetzt

$$\psi = 0; \quad \mathsf{H}_1 = 0; \quad \mathsf{H}_2 = \tfrac{1}{3}\sin^2\Theta; \quad \delta = 0; \quad g_n = 1;$$

$$h_n = F \cdot \frac{k\,\varrho_P^{\,2}}{2b \cdot n} - G \cdot \frac{n}{k\,b} \qquad (n \neq 0);$$

$$(E, F, G) = (1, 1, \tfrac{2}{3}) \text{ bzw. } (1, 1, 0) \text{ bzw. } (1, 0, 0); \quad (f_n)_{\mathsf{H}_1} = 0; \quad (f_n^{*})_{\mathsf{H}_1} = 1;$$

$$\xi^n \cdot \delta^{2n} \cdot J_{2n}(\delta) = (\xi \cdot \delta^4)^n \cdot \frac{J_{2n}(\delta)}{\delta^{2n}} = \left(\frac{k^3\,\varrho_P^{\,4}}{b}\right)^n \cdot \frac{1}{(2n)^{*}!!};$$

$$\frac{1}{2x_P} \cdot \xi^n \cdot \delta^{2n+1} \cdot J_{2n+1}(\delta) = \frac{k^3\,\varrho_P^{\,2}}{b}\left(\frac{k^3\,\varrho_P^{\,4}}{b}\right)^n \cdot \frac{1}{(2n+1)^{*}!!}.$$

Wir erhalten so für $x_P = 0$, da $\boldsymbol{D}(\mathsf{H}_1) = 0$ und $\boldsymbol{E}(\mathsf{H}_1) = 0$ wird:

$$\text{(1)}\quad \left\{ \begin{aligned} u_P = u(0, \varrho_P) = \boldsymbol{D}(\mathsf{H}_2) + \boldsymbol{E}(\mathsf{H}_2) + \boldsymbol{G}(\mathsf{H}_2) \\ + \boldsymbol{K}(\mathsf{H}_2) - \boldsymbol{G}(\mathsf{H}_1) - \boldsymbol{K}(\mathsf{H}_1); \end{aligned} \right.$$

$$\text{(2)}\quad \left\{ \begin{aligned} \boldsymbol{D}(\mathsf{H}_2) = \sqrt{\frac{\pi k}{b}} \cdot [i \cdot C_u - S_u] \cdot \sum_0^\infty \left(i \cdot \frac{k^3 \varrho_P^4}{b} \right)^n \\ \cdot \frac{1}{(2n)^*!! \cdot n^*!!} \cdot (1 - i \cdot h_{2n+1}); \end{aligned} \right.$$

$$\text{(3)}\quad \left\{ \begin{aligned} \boldsymbol{E}(\mathsf{H}_2) = \frac{e^{ik \cdot \frac{1}{2} b \cdot \mathsf{H}_2^2}}{b \cdot \mathsf{H}_2} \cdot \sum_0^\infty \left(i \cdot \frac{k^3 \varrho_P^4}{b} \right)^n \\ \cdot \frac{1}{(2n)^*!! \cdot n^*!!} \cdot (f_n - i \cdot h_{2n+1} \cdot f_{n+1}); \end{aligned} \right.$$

$$\text{(4)}\quad \left\{ \begin{aligned} \boldsymbol{G}(\mathsf{H}_2) = - \frac{e^{ik \cdot \frac{1}{2} b \cdot \mathsf{H}_2^2}}{b} \cdot k^2 \varrho_P^2 \cdot \sum_0^\infty \left(i \cdot \frac{k^3 \varrho_P^4}{b} \right)^n \\ \cdot \frac{1}{(2n+1)^*!! \cdot (n+1)!!} \cdot (f_n^* - i \cdot h_{2n+2} \cdot f_{n+1}^*); \end{aligned} \right.$$

$$\text{(5)}\quad \boldsymbol{K}(\mathsf{H}_2) = \frac{e^{ik \cdot \frac{1}{2} b \cdot \mathsf{H}_2^2}}{b} \cdot F;$$

$$\text{(6)}\quad \left\{ \begin{aligned} \boldsymbol{G}(\mathsf{H}_1) = - \frac{1}{b} \cdot k^2 \varrho_P^2 \cdot \sum_0^\infty \left(i \cdot \frac{k^3 \varrho_P^4}{b} \right)^n \\ \cdot \frac{1}{(2n+1)^*!! \cdot (n+1)!!} \cdot (1 - i \cdot h_{2n+2}); \end{aligned} \right.$$

$$\text{(7)}\quad \boldsymbol{K}(\mathsf{H}_1) = \frac{1}{b} \cdot F.$$

Setzen wir hierin wieder $(E, F, G) = (1, 0, 0)$, so gehen die Formeln über in:

$$\text{(1*)}\quad u_P = u(0, \varrho_P) = \boldsymbol{D}(\mathsf{H}_2) + \boldsymbol{E}(\mathsf{H}_2) + \boldsymbol{G}(\mathsf{H}_2) - \boldsymbol{G}(\mathsf{H}_1);$$

$$\text{(2*)}\quad \boldsymbol{D}(\mathsf{H}_2) = \sqrt{\frac{\pi k}{b}} \cdot [i \cdot C_u - S_u] \cdot \sum_0^\infty \left(i \cdot \frac{k^3 \varrho_P^4}{b} \right)^n \cdot \frac{1}{(2n)^*!! \cdot n^*!!};$$

$$\text{(3*)}\quad \boldsymbol{E}(\mathsf{H}_2) = \frac{e^{ik \cdot \frac{1}{2} b \cdot \mathsf{H}_2^2}}{b \cdot \mathsf{H}_2} \cdot \sum_0^\infty \left(i \cdot \frac{k^3 \varrho_P^4}{b} \right)^n \cdot \frac{1}{(2n)^*!! \cdot n^*!!} \cdot f_n;$$

$$(4^*)\left\{\begin{aligned} \boldsymbol{G}(\mathsf{H}_2) = &-\frac{e^{ik\cdot\frac{1}{2}b\cdot\mathsf{H}_2^2}}{b}\cdot k^2\varrho_P^2\cdot\sum_0^\infty\left(i\cdot\frac{k^3\varrho_P^4}{b}\right)^n \\ &\cdot\frac{1}{(2n+1)^*!!\cdot(n+1)!!}\cdot f_n^*;\end{aligned}\right.$$

$$(5^*)\quad \boldsymbol{G}(\mathsf{H}_1) = -\frac{1}{b}\cdot k^2\varrho_P^2\cdot\sum_0^\infty\left(i\cdot\frac{k^3\varrho_P^4}{b}\right)^n\cdot\frac{1}{(2n+1)^*!!\cdot(n+1)!!}.$$

Die Funktionen C_u und S_u sind die vom Argument

$$\left(\frac{1}{2}\sin^2\Theta\cdot\sqrt{\frac{kb}{\pi}}\right)$$

zu nehmenden Fresnelschen Integrale. Die Funktionen f_n und f_n^* sind zu nehmen vom Argument $(-ik\cdot\frac{1}{2}b\cdot\sin^2\Theta)$.

§ 16.

Um die Lichtverhältnisse auf der Achse des Strahlenbündels zu erhalten, haben wir entweder in (3*) des § 14 $\varrho_P = 0$, also $J_0(k\varrho_P\sin\vartheta) = 1$ zu setzen und sodann das Integral auszuwerten oder in den Formeln (12) bis (23) des § 14 $\varrho_P = 0$ zu setzen. Wir erhalten so, da $\delta = 0$ wird:

$$\boldsymbol{D}(\mathsf{H}) = \sqrt{\frac{\pi k}{b-x_P}}\cdot[i\cdot C_u - S_u]\cdot\left\{E + i\cdot G\cdot\frac{1}{k(b-x_P)}\right\},$$

$$\boldsymbol{E}(\mathsf{H}) = \frac{e^{ik\frac{1}{2}(b-x_P)\mathsf{H}^2}}{b-x_P}\cdot G,$$

$$\boldsymbol{G}(\mathsf{H}) = 0,$$

$$\boldsymbol{K}(\mathsf{H}) = \frac{e^{ik\frac{1}{2}(b-x_P)\mathsf{H}^2}}{b-x_P}\cdot F,$$

so daß sich für u_P ergibt:

$$(1)\quad u_P = u(x_P, 0) = e^{ikx_P\left(1-\frac{1}{2}\psi\right)}\cdot\{\boldsymbol{F}(\mathsf{H}_2) - \boldsymbol{F}(\mathsf{H}_1)\},$$

worin

$$(2)\quad \psi = \frac{x_P}{b-x_P};\qquad \mathsf{H}_1 = -\psi;\qquad \mathsf{H}_2 = \tfrac{1}{2}\sin^2\Theta - \psi,$$

$$(3)\quad \begin{aligned}\boldsymbol{F}(\mathsf{H}) = &\sqrt{\frac{\pi k}{b-x_P}}\cdot[i\cdot C_u - S_u]\cdot\left\{E + i\cdot G\cdot\frac{1}{k(b-x_P)}\right\} \\ &+ \frac{e^{ik\cdot\frac{1}{2}(b-x_P)\mathsf{H}^2}}{b-x_P}\cdot(F+G).\end{aligned}$$

Die **Fresnelschen** Integrale C_u und S_u sind wieder zu nehmen von

$$\left(\mathrm{H}\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot(b-x_P)}\right).$$

Setzen wir wieder $E=1$; $F=0$; $G=0$, so ergibt sich statt (3):

$$F(\mathrm{H})=\sqrt{\frac{\pi k}{b-x_P}}\cdot[i\cdot C_u-S_u]. \tag{3*}$$

Betrachten wir (3*) und (3), so erkennen wir sofort, daß die fortgelassenen Glieder klein sind gegen das in (3*) stehengebliebene Glied, da bei diesem im Nenner das Glied $\sqrt{b-x_P}$, bei den vernachlässigten dagegen $(b-x_P)$ bzw. $(b-x_P)^2$, und höhere Potenzen von $(b-x_P)$ auftreten.

Setzen wir (3*) in (1) ein, so erhalten wir für $u_P=u(x_P,0)$, wenn wir (1) etwas anders schreiben:

$$\left\{\begin{aligned} u_P=u(x_P,0)=i\,k\cdot\tfrac{1}{2}\sin^2\Theta\cdot e^{ik\left(x_P-\frac{1}{2}\cdot\frac{x_P^2}{b-x_P}\right)}&\\ \cdot\frac{1}{s_2-s_1}\cdot\int\limits_{s_1}^{s_2}e^{+i\frac{\pi}{2}\delta^2}\,d\delta&, \end{aligned}\right. \tag{4}$$

worin:

$$s_1=-\frac{x_P}{b-x_P}\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot(b-x_P)}, \tag{5}$$

$$s_2=\left(\tfrac{1}{2}\sin^2\Theta-\frac{x_P}{b-x_P}\right)\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot(b-x_P)}. \tag{6}$$

Hier kann $(b-x_P)$ auch negative Werte annehmen, es können also s_1 und s_2 auch imaginär werden. Beachten wir nun, daß $C_u(i\alpha)=i\cdot C_u(\alpha)$ und $S_u(i\alpha)=-i\cdot S_u(\alpha)$ ist, so können wir statt (4) auch schreiben;

$$\left\{\begin{aligned} u_P=u(x_P,0)=i\,k\cdot\tfrac{1}{2}\sin^2\Theta\cdot e^{ik\left(x_P-\frac{1}{2}\cdot\frac{x_P^2}{b-x_P}\right)}&\\ \cdot\frac{1}{s_2-s_1}\cdot\int\limits_{s_1}^{s_2}e^{\pm i\frac{\pi}{2}\delta^2}\,d\delta&, \end{aligned}\right. \tag{7}$$

wo jetzt

$$s_1=-\frac{x_P}{b-x_P}\cdot\sqrt{\frac{k}{\pi}\cdot|b-x_P|}, \tag{8}$$

$$s_2 = \left(\tfrac{1}{2}\sin^2\Theta - \frac{x_P}{b - x_P}\right)\cdot\sqrt{\left|\frac{k}{\pi}\right|\cdot|b - x_P|} \tag{9}$$

und im Exponenten des Integranden das $+$-Zeichen gilt, wenn $(b - x_P) > 0$, dagegen das $-$-Zeichen, wenn $(b - x_P) < 0$. (Vergleiche hierzu Gleichung (2*) des § 11 und (4) des § 12. Es ist zu beachten, daß das hier auftretende b dem $-\varrho_n$ dort entspricht, wie ein Vergleich der Gleichungen der zugehörigen Kennflächen zeigt.)

§ 17.

Wir können unter Benutzung von (7), (8), (9) des vorigen Paragraphen und der Cornuschen Spiralen schon *ohne numerische Rechnung* einen gewissen *Einblick in die Lichtintensitätsverhältnisse auf der Achse des Strahlenbündels bekommen.* Bezeichnen wir wieder den absoluten Betrag der Verbindungslinie der beiden durch s_1 bzw. s_2 bestimmten Punkte der Cornuschen Spirale durch a, so ist die Intensität proportional dem Ausdruck $\left(\frac{a}{s_2 - s_1}\right)^2$. Für $x_P = 0$, also in der Spitze der geometrisch-optischen Kaustik, wird $s_1 = 0$ und $s_2 = \frac{1}{2}\sin^2\Theta\cdot\sqrt{2|b|}$, wenn wir noch x_P und b in Wellenlängen als Maßeinheit gemessen denken. Nehmen wir nun b so groß an, daß wir in der Nähe der Spitze der Kaustik[1]) $\sqrt{2\,|b - x_P|}$ in erster Näherung gleich $\sqrt{2\,|b|}$ setzen dürfen, so sehen wir, daß beim Fortschreiten des Aufpunktes in Richtung positiver x-Werte, also ins Innere der Kaustik hinein, der dem Werte s_1 entsprechende Punkt Q_1 (b als positiv vorausgesetzt) auf dem in dritten Quadranten liegenden Zweige vom Nullpunkt fortwandert, während ihm in einer gewissen, in erster Näherung konstant bleibenden Entfernung

$$s_2 - s_1 = \tfrac{1}{2}\sin^2\Theta\sqrt{2\,|b - x_P|} \approx \tfrac{1}{2}\sin^2\Theta\sqrt{2\,|b|}$$

der dem Werte s_2 entsprechende Punkt Q_2 folgt. Schreitet dagegen der Aufpunkt in Richtung negativer x-Werte fort, entfernt er sich also mehr und mehr von der Kaustik, so wandert Q_1 auf dem in ersten Quadranten liegenden Zweige vom Nullpunkte fort und folgt dem ihm in nahezu konstantem Abstande $\frac{1}{2}\sin^2\Theta\cdot\sqrt{2\,|b - x_P|}$ vorhergehenden Punkte Q_2.

---

1) Wir wollen bei diesen Überlegungen als „Kaustik“ die nicht ausgeartete achsensymmetrische Schale der Kaustik verstehen.

Man erkennt nun leicht, daß in *diesem* Falle die Intensität mehr und mehr abnimmt. Je nach der Größe des Wertes b werden sich hierbei jedoch kleine Maxima und Minima, also geringe Schwankungen der Intensität ausprägen. Das Auftreten der Maxima und Minima erkennt man leicht durch folgende Überlegung. Da die Krümmung der Cornuschen Spirale zum Windungspunkte hin ständig zunimmt, so werden sich bei nahezu konstantem Abstande der Punkte Q_1 und Q_2 in gewisser Reihenfolge die beiden Extremlagen der Punkte Q_1 und Q_2 ergeben: 1. Die Verbindungslinie der beiden Punkte geht durch den Windungspunkt hindurch; 2. Die *Verlängerung* dieser Verbindungslinie geht durch den Windungspunkt hindurch. Da die Intensität in erster Näherung dem Quadrat der Länge der Verbindungslinie $\overline{Q_1 Q_2}$ proportional ist[1]), so entspricht der ersten der beiden angegebenen Extremlagen ein Maximum, der zweiten ein Minimum der Intensität.

Wandert hingegen der Aufpunkt auf der Achse des Bündels in das Innere der Kaustik hinein, so schreitet — wie wir sahen — der Punkt Q_1 auf dem im dritten Quadranten liegenden Zweige der Cornuschen Spirale fort. Da also jetzt Q_1 und Q_2 in verschiedenen Quadranten liegen, so wird a, und mithin die Intensität größere Werte annehmen[2]) als in der Spitze der Kaustik. Eine besonders ausgezeichnete Lage der Punkte Q_1 und Q_2 ist diejenige, bei der die Verbindungslinie durch den Nullpunkt der komplexen Ebene der Cornuschen Spirale hindurchgeht, bei der also

$$s_1 = -s_2, \quad \text{d. h.}\ \frac{x_P}{b - x_P} = \frac{1}{4}\sin^2\Theta; \quad x_P = b\cdot\frac{\sin^2\Theta}{4+\sin^2\Theta}$$

ist. Diesen Punkt x_P können wir etwa als *Symmetriepunkt des Strahlenbündels* betrachten und ihn *dem Brennpunkt einer Kugelwelle als Analogon gegenüberstellen. Das soll jedoch nicht heißen, daß in ihm die Intensität in allen Fällen ein Maximum ist, sondern nur, daß auf beiden Seiten von ihm auf der Achse die Lichtverhältnisse annähernd symmetrisch sind.* Ob im Punkte $x_P = b\cdot\frac{\sin^2\Theta}{4+\sin^2\Theta}$ ein Intensitätsmaximum vorhanden ist, oder ob in ihm selbst ein Minimum liegt, das beiderseits

---

1) Die *Bogenlänge* $\widehat{Q_1 Q_2}$ war in erster Näherung konstant.

2) Da wir b als groß annahmen.

in mehr oder weniger großem Abstande von Intensitätsmaxima umgeben ist, hängt von der Größe

$$\tfrac{1}{2}\sin^2\Theta\cdot\sqrt{2\,|b-x_P|}\left(\approx\tfrac{1}{2}\sin^2\Theta\cdot\sqrt{2\,|b|}\right)$$

ab. Hat diese etwa den Wert 3,8, so liegt bei $s_1 = -s_2$ der Punkt Q_1 in $-1{,}9$, der Punkt Q_2 in $+1{,}9$ der Cornuschen Spirale. Wandert nun z. B. Q_1 zum Werte $-1{,}3$, so wandert Q_2 zum Werte $+2{,}5$. Wandert umgekehrt Q_1 zum Werte $-2{,}5$, so wandert Q_2 zum Werte $+1{,}3$. Man sieht nun sofort, daß die Verbindungslinie der Punkte $-1{,}3$ und $+2{,}5$ bzw. $-2{,}5$ und $+1{,}3$ größer ist als die der Punkte $-1{,}9$ und $+1{,}9$. In diesem Falle ist also die Intensität in dem Symmetriepunkte kleiner als in der Umgebung. Setzen wir dagegen die Größe $\frac{1}{2}\sin^2\Theta\cdot\sqrt{2\,|b-x_P|} = 2{,}7$, so erkennt man ebenso, daß jetzt im Symmetriepunkte $x_P = b\cdot\frac{\sin^2\Theta}{4+\sin^2\Theta}$ ein Intensitätsmaximum vorhanden ist.[1])

Wir erwähnen noch besonders, daß der Symmetriepunkt, den wir dem Brennpunkte einer Kugelwelle gegenüberstellten, im Innern der Kaustik liegt.

§ 18.

Wir geben den Wert von u_P für die durch den Symmetriepunkt gehende achsensenkrechte Ebene, da diese der durch den Brennpunkt einer Kugelwelle gehenden achsensenkrechten Ebene entspricht. Für diesen Fall wird $\mathsf{H}_1 = -\mathsf{H}_2$. Es wird demnach $\boldsymbol{G}(\mathsf{H}_1) = \boldsymbol{G}(\mathsf{H}_2)$; $\boldsymbol{K}(\mathsf{H}_1) = \boldsymbol{K}(\mathsf{H}_2)$; $\boldsymbol{D}(\mathsf{H}_1) = -\boldsymbol{D}(\mathsf{H}_2)$; $\boldsymbol{E}(\mathsf{H}_1) = -\boldsymbol{E}(\mathsf{H}_2)$, so daß sich für diese spezielle ausgezeichnete Ebene ergibt

$$(1)\qquad u_P = e^{ikx_P\cdot\left(1-\frac{1}{8}\sin^2\Theta\right)}\cdot 2\cdot\{\boldsymbol{D}(\mathsf{H}_2)+\boldsymbol{E}(\mathsf{H}_2)\},$$

wo $\mathsf{H}_2 = \frac{1}{4}\sin^2\Theta$ und $\boldsymbol{D}(\mathsf{H}_2)$ bzw. $\boldsymbol{E}(\mathsf{H}_2)$ sich aus (15) bzw. (16) oder (15*) bzw. (16*) des § 14 ergibt.

§ 19.

Bei der allgemeinen Auswertung von (3*) des § 14 hatten wir den Wert $x_P = +b$ ausgeschlossen, um zu erreichen, daß

---

[1]) Die Werte $b = 1800\,\lambda$; $\sin\Theta = 0{,}3$, die wir unseren zahlenmäßigen Berechnungen zugrunde legten, entsprechen zufällig dem Falle

$$\tfrac{1}{2}\sin^2\Theta\cdot\sqrt{2\,|b-x_P|}\approx\tfrac{1}{2}\sin^2\Theta\cdot\sqrt{2\,|b|} = 2{,}7.$$

$\psi = \frac{x_P}{b - x_P}$ endlich bleibt. Wir betrachten jetzt noch diesen Ausnahmefall. Setzen wir in (8*) des § 14 $x_P = + b$, so erhalten wir in derselben Näherung wie oben

$$u_P = u(b, \varrho_P) = i\,k \cdot e^{i\,k\,b} \cdot \int_0^{\Theta} J_0(k\,\varrho_P \sin\vartheta)\, e^{-ik \cdot \frac{1}{2} b \sin^2\vartheta} \sin\vartheta\, d\,\vartheta.$$

Wir setzen $\frac{1}{2}\sin^2\vartheta = \zeta$ und entwickeln $J_0(k\,\varrho_P \sin\vartheta) = J_0(k\,\varrho_P \sqrt{2\,\zeta})$ nach Potenzen von $k\,\varrho_P \sqrt{2\,\zeta}$. Wir erhalten

$$(1)\quad \left\{ \begin{aligned} u_P = u(b, \varrho_P) = i\,k \cdot e^{i\,k\,b} \cdot \sum_0^{\infty} \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \cdot \left(-\frac{k^2 \varrho_P^2}{2}\right)^n \cdot \int_0^{Z} e^{-ikb\zeta} \\ \cdot \left(1 + \zeta + \tfrac{3}{2}\zeta^2\right) \cdot \zeta^n\, d\,\zeta, \end{aligned} \right.$$

wo

$$Z = \tfrac{1}{2}\sin^2\Theta.$$

Der Formel (1) entspricht für den in § 14 durch $(E, F, G) = (1, 0, 0)$ gekennzeichneten Fall, daß in (8*) des § 14 $d\,\vartheta$ durch $d(\sin\vartheta) = \cos\vartheta\, d\,\vartheta$ ersetzt werden darf, die etwas einfachere Darstellung

$$(1^*)\quad u_P = u(b, \varrho_P) = i\,k \cdot e^{i\,k\,b} \cdot \sum_0^{\infty} \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \cdot \left(-\frac{k^2 \varrho_P^2}{2}\right)^n \cdot \int_0^{Z} e^{-ikb\zeta} \cdot \zeta^n\, d\zeta.$$

Wir begnügen uns damit, (1*) genauer auszuwerten, da die Auswertung von (1) in genau derselben Art zu erfolgen hätte. Nun ist — wie man leicht nachprüft —

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} \int_0^{Z} e^{-ikb\zeta} \cdot \zeta^n\, d\zeta &= \frac{n!}{(i\,k\,b)^n} \cdot \left[\frac{e^{-ikb\zeta}}{-i\,k\,b} \cdot e_n(+i\,k\,b\,\zeta)\right]_0^{Z} \\ &= \frac{n!}{(i\,k\,b)^{n+1}} \cdot \left(1 - e^{-ikbZ} \cdot e_n(+i\,k\,b\,Z)\right), \end{aligned} \right.$$

wo wieder [vgl. (11) des § 14]

$$(3)\quad e_n(z) = \sum_0^{n} \frac{z^\mu}{\mu!}\left[= f_n^*(2\,z)\right]; \quad e_0(z) = 1; \quad e_\infty(z) = e^z.$$

Definieren wir noch

$$(4)\quad \hat{e}_n(z) = \sum_n^{\infty} \frac{z^\mu}{\mu!}; \quad \hat{e}_0(z) = e^z; \quad \hat{e}_\infty(z) = 0,$$

so ist

$$(5)\quad e_n(z) + \hat{e}_{n+1}(z) = e^z,$$

so daß wir statt (2) auch schreiben können

$$(6)\qquad \int_0^{Z} e^{-ikb\zeta}\cdot\zeta^n\,d\zeta = \frac{n!}{(ikb)^{n+1}}\cdot e^{-ikbZ}\cdot\mathcal{E}_{n+1}(+\,ikbZ).$$

Für $u_P = u(b,\,\varrho_P)$ erhalten wir so, wenn wir noch $Z = \frac{1}{2}\sin^2\Theta$ setzen

$$(7)\qquad \left\{\begin{aligned} u_P = u(b,\varrho_P) = \frac{e^{ikb\left(1-\frac{1}{2}\sin^2\Theta\right)}}{b}\cdot\sum_0^{\infty}\frac{1}{n!}\cdot\left(i\cdot\frac{k\varrho_P^2}{2b}\right)^n \\ \cdot\,\mathcal{E}_{n+1}(+\,ikb\cdot\tfrac{1}{2}\sin^2\Theta). \end{aligned}\right.$$

Wir können (7) noch in anderer Form schreiben, wenn wir (2) nicht umformen und beachten, daß

$$(8)\qquad \sum_0^{\infty}\frac{x^n}{n!}\cdot e_{n+m}(y) = \sum_{-m}^{+\infty}\left(-i\sqrt{\frac{x}{y}}\right)^n\cdot J_n(2i\sqrt{xy})$$

ist. Wir erhalten dann

$$(9)\qquad \left\{\begin{aligned} u_P = u(b,\varrho_P) = \frac{e^{ikb}}{b} \\ \cdot\left\{e^{i\frac{k}{2b}\varrho_P^2} - e^{-i\frac{kb}{2}\sin^2\Theta}\cdot\sum_0^{\infty}\left(i\,\frac{\varrho_P}{b\cdot\sin\Theta}\right)^n\cdot J_n(k\,\varrho_P\sin\Theta)\right\}. \end{aligned}\right.$$

Für $\varrho_P = 0$, also auf der Achse im Punkte $x_P = +\,b$, folgt hieraus

$$(10)\qquad u(b,0) = \frac{e^{ikb}}{b}\cdot\left\{1 - e^{-ikb\cdot\frac{1}{2}\sin^2\Theta}\right\}.$$

§ 20.

Wir betrachten noch den Fall, daß $|x_P| \gg b$ ist, so daß b gegen x_P vernachlässigt werden kann. Wir beschränken uns auf solche Aufpunkte, die auf der Achse des Strahlenbündels liegen, für welche also $\varrho_P = 0$ ist, und schließen unsere Betrachtungen an (3*) bzw. (7) des § 16 an. Beachten wir, daß wir in erster Näherung bei großen Argumenten von C_u und S_u schreiben dürfen

$$C_u = 0{,}5 + \frac{1}{\pi u}\cdot\sin\frac{1}{2}\pi u^2;\qquad S_u = 0{,}5 - \frac{1}{\pi u}\cdot\cos\frac{1}{2}\pi u^2,$$

so erhalten wir nach einigen Umformungen aus (3*) oder auch aus (7) des § 16 sowohl für positive als auch für negative Werte von x_P

$$\big(u(x_P,0)\big)_{x_P \gg b} = \frac{e^{ikx_P}}{x_P} \cdot \left(1 - \frac{e^{-ikx_P\left(\frac{1}{2}\sin^2\Theta + \frac{1}{8}\sin^4\Theta\right)}}{1 + \frac{1}{2}\sin^2\Theta}\right),$$

wofür wir in erster Näherung auch schreiben dürfen

$$\big(u(x_P,0)\big)_{x_P \gg b} = \frac{1}{x_P} \cdot \left\{e^{ikx_P} - e^{ikx_P \cdot \cos\Theta}\right\}.$$

Diese Formel stimmt überein mit der von **Debye** angegebenen Lösung für Aufpunkte, die auf der Achse einer kreiskegelförmig begrenzten Kugelwelle liegen, wie es bei der angegebenen Voraussetzung $|x_P| \gg b$ zu erwarten war.

§ 21.

Unter Benutzung der in den vorhergehenden Paragraphen abgeleiteten Formeln haben wir für ein Strahlenbündel, dessen Wellen- und Brennflächen den Gleichungen (1) und (2) des § 14 genügen, und das durch die Integraldarstellung

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \cdot \int_0^{\Theta}\int_0^{2\pi} e^{ik\left[x_P\cos\vartheta + y_P\sin\vartheta\cos\varphi + z_P\sin\vartheta\sin\varphi + \frac{1}{8}b\sin^4\vartheta\right]} \cdot \cos\vartheta \cdot \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi,$$

$$= ik \cdot \int_0^{\Theta} J_0(k\varrho_P\sin\vartheta) \cdot e^{ik\left[x_P\cos\vartheta + \frac{1}{8}b\sin^4\vartheta\right]} \cdot \cos\vartheta \cdot \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$

gegeben ist, unter der speziellen Annahme $b = 1800\,\lambda$, $\sin\Theta = 0{,}3$ — was ungefähr einem Achsenwinkel von 17,5° (Gesamtöffnung 35°) entspricht — die Intensitätsverhältnisse auf der Achse sowie in verschiedenen achsensenkrechten Ebenen berechnet und in den Figg. 18—28 graphisch dargestellt. Die Fig. 17 gibt uns zunächst nochmals eine Zeichnung der Kaustik (vgl. Fig. 4) unseres Strahlenbündels, und zwar entsprechend unseren speziellen Annahmen $b = 1800\,\lambda$; $\sin\Theta = 0{,}3$.[1]) Man erkennt, daß bei dem gewählten Öffnungswinkel die Brennfläche noch vollständig derjenigen ähnlich ist, die einem Rotationsparaboloid als Kennfläche entspricht. Der Einfluß der „sphärischen Korrektion" (s. o.) macht sich bei dem gewählten b erst bei größerer Öffnung bemerkbar.[2]) Die in dieser

---

[1]) Für $\lambda = 6 \cdot 10^{-5}$ cm wird $b = 1{,}08$ mm.

[2]) Vgl. „Zusatz bei der Korrektur" S. 781 sowie Fig. 37.

Figur gestrichelt gezeichneten achsensenkrechten Linien geben die Lage derjenigen achsensenkrechten Ebenen, für die die Intensität in den Figg. 19—28 dargestellt ist. Die Randstrahlen schneiden die Achse des Strahlenbündels in einer Entfernung $x_p = 77{,}27\,\lambda$ von der Spitze der einen Schale der Kaustik, d. h. von dem Brennpunkte der paraxialen Strahlen.

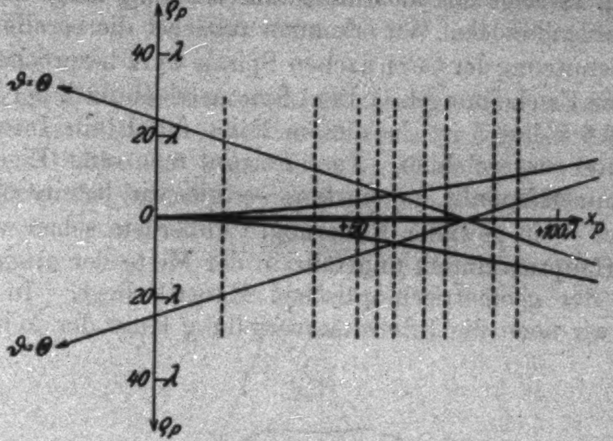

ϱ_p
40 λ
$\vartheta = \Theta$
20 λ
0
+50
+100λ
x_p
20 λ
$\vartheta = \Theta$
40 λ
ϱ_p

Fig. 17.

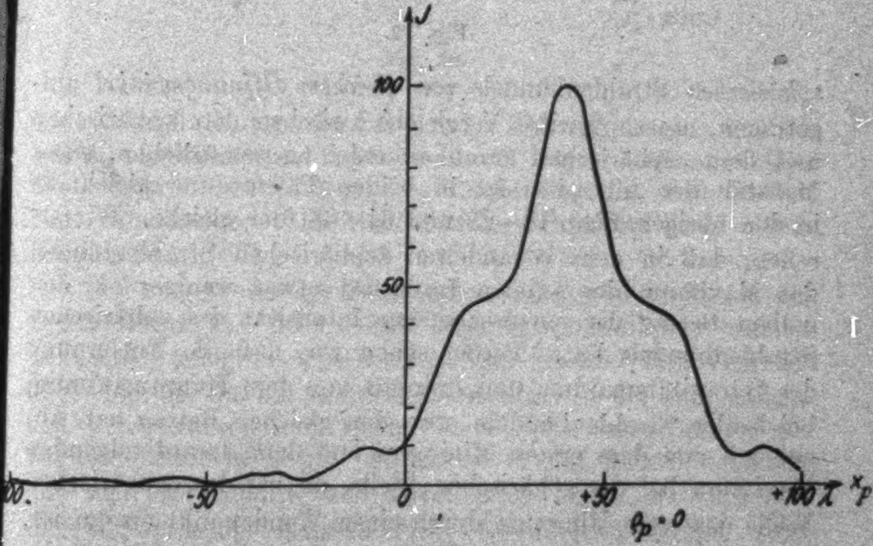


Fig. 18.

Das Stück der Achse, das zwischen dieser Spitze und dem genannten Schnittpunkt $x_p = 77{,}27\ \lambda$ der Randstrahlen liegt, bildet die zweite (ausgeartete) Schale der Kaustik.

Fig. 18 zeigt uns die Intensitätsverteilung längs der Achse des Strahlenbündels. Wir erkennen zunächst die bereits im § 17 unter Benutzung der **Cornu**schen Spirale kurz besprochenen allgemeinen Erscheinungen.[1] Der „Symmetriepunkt“, der hier bei $x_p = 39{,}6\ \lambda$ liegt, ist in diesem Falle durch ein Intensitätsmaximum ausgezeichnet. Auch erkennt man seine Eigenschaft als Symmetriepunkt, wenigstens — wie wir bereits oben bemerkten — in gewisser Näherung. Außerdem sehen wir, daß dieses Hauptmaximum ungefähr in der Mitte der ausgearteten Schale der geometrisch-optischen Kaustik liegt. In Fig. 35 haben wir noch die Intensitätsverteilung längs der Achse eines *sphärischen* Strahlenbündels *von gleichem Öffnungswinkel* aufgetragen, um so gewisse Vergleiche zwischen dem sphärischen und dem asphärischen Strahlenbündel zu ermöglichen. Der Maßstab der Intensität ist in beiden Fällen (und gleichfalls in den übrigen Figg. 19—28 und 31—36) der gleiche. Wir ersehen, daß in dem behandelten asphärischen Strahlenbündel das Maximum der axialen Intensität etwas weniger als den halben Betrag der entsprechenden Intensität des sphärischen Strahlenbündels hat. Ferner sehen wir, daß die Entfernung der Intensitätsmaxima und -minima von dem Hauptmaximum bei beiden Strahlenbündeln etwa den gleichen Betrag hat, abgesehen von dem ersten Minimum und dem darauf folgenden Maximum bei der sphärischen Welle, da bei der asphärischen Welle das erste Minimum durch einen Wendepunkt ersetzt ist.

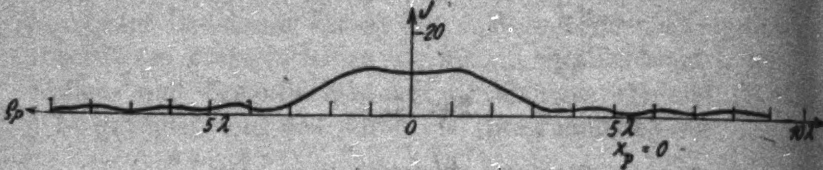


Fig. 19.

Fig. 19 zeigt die Intensitätsverteilung in der durch die Spitze der Kaustik gehenden achsensenkrechten Ebene. Wir erkennen, daß die Helligkeit in der Mitte, d. h. in der Spitze der Kaustik etwas geringer ist als in deren Umgebung. Der

---

[1] Vgl. hierzu die dortigen Ausführungen.

Unterschied ist jedoch nur sehr gering. Die Intensität nimmt in einiger Entfernung vom Achsenschnittpunkt schnell ab, bleibt dann aber noch auf größere Entfernung hin merklich von Null verschieden. Dies entspricht der Tatsache, daß die Randstrahlen des Bündels diese Ebene erst bei $\varrho = 24{,}3\ \lambda$ schneiden.

In Fig. 20 ist die Intensität in derjenigen achsensenkrechten Ebene dargestellt, die von der Spitze der Kaustik die Entfernung $+\,16{,}85\ \lambda$ hat (vgl. Fig. 17). Hier ist die Helligkeit in der Mitte, also im Schnitt mit der Achse, am größten, nimmt dann schnell ab, erreicht bei $\varrho \approx 2{,}8\ \lambda$ ein Minimum, dem bei $\varrho \approx 4\ \lambda$ ein kaum merkbares Maximum folgt. Auch hier bleibt die Intensität noch auf größere Entfernung hin merklich von Null verschieden. Die Randstrahlen schneiden diese Ebene bei $\varrho \approx 19\ \lambda$.

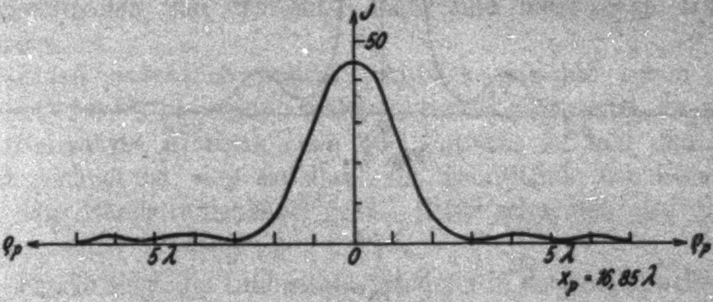


Fig. 20.

Fig. 21 gibt uns die Intensitätsverteilung in der durch den Symmetriepunkt (hier: das Hauptmaximum der axialen Intensität) gelegten achsensenkrechten Ebene. Als Vergleich diene Fig. 36, die die Intensitätsverteilung in der entsprechenden achsensenkrechten Ebene einer *sphärischen* Welle, der Brennpunktsebene zeigt. Auffallend in Fig. 21 ist besonders, daß sich der Schnitt der betreffenden Ebene mit der geometrisch-optischen Kaustik nicht besonders ausprägt, wenn man nicht die Lage des ersten Nebenmaximums, dessen Entfernung von der Achse etwa dem Schnitt mit der geometrisch-optischen Kaustik entspricht, als deren wellentheoretischen Ausdruck ansprechen will. Doch müssen wir es offen lassen, ob diese Übereinstimmung in der Lage allgemein gültig ist oder

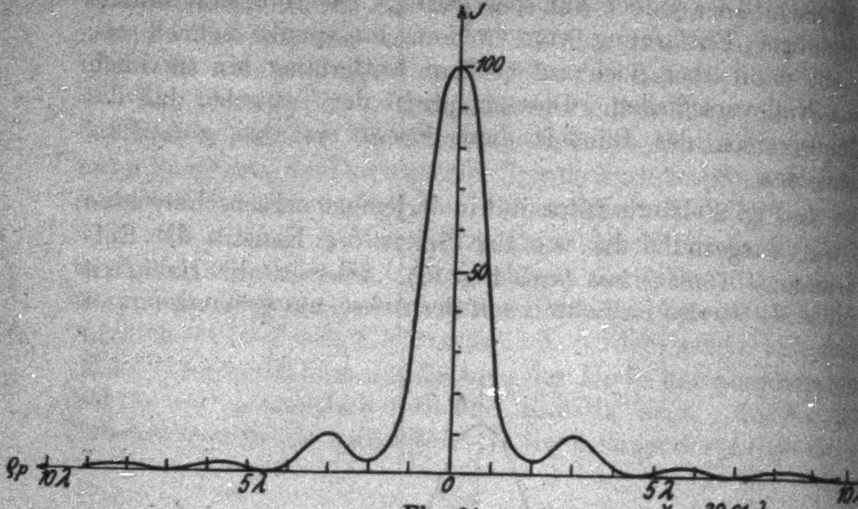


Fig. 21.

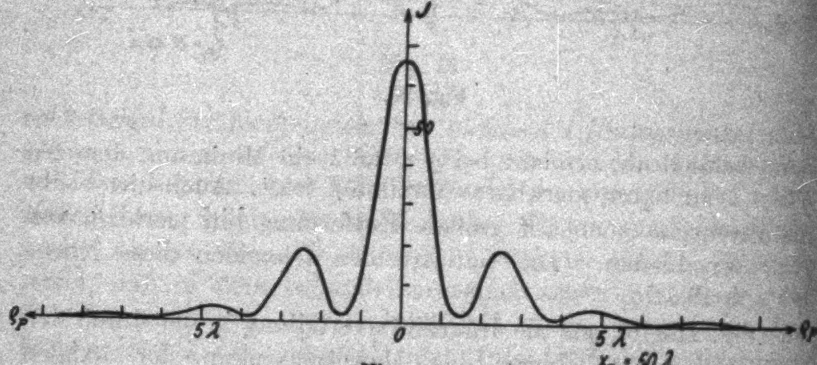


Fig. 22.

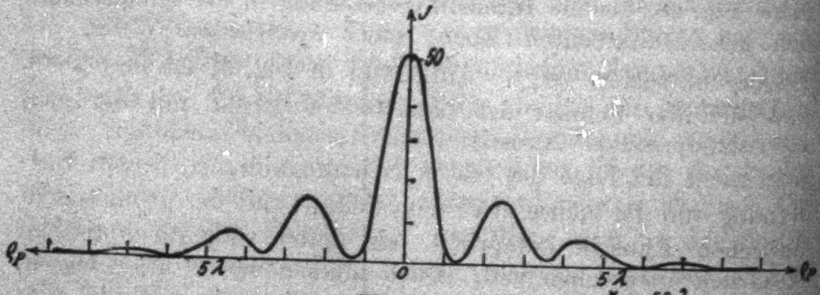


Fig. 23.

nur als Folge der speziellen Wahl der Werte von b und Θ zu betrachten ist.

Eine Lichtverteilung, die der der vorigen Ebene ähnlich ist, zeigt auch die Fig. 22, die für eine achsensenkrechte Ebene gilt, deren Entfernung von der Spitze der Kaustik 50 λ beträgt. Diese Ebene wird von der geometrisch-optischen Kaustik bei $\varrho \approx 4{,}5\,\lambda$, von den Randstrahlen bei $\varrho \approx 8{,}5\,\lambda$ geschnitten.

Auch die Verteilung der Lichtintensität in der durch den Punkt $x_P = 55\,\lambda$ gelegten achsensenkrechten Ebene, die durch Fig. 23 dargestellt wird, ist noch ähnlich derjenigen der beiden vorher betrachteten Ebenen. Man erkennt, daß die Intensität gewissermaßen von der Mitte mehr und mehr nach außen wandert.

Einen wesentlich anderen Anblick gewährt schon die Fig. 24, die für diejenige achsensenkrechte Ebene gilt, die von der Spitze der Kaustik etwa 59 λ entfernt ist und dadurch ausgezeichnet ist, daß sie durch die Schnittlinie der Kaustik mit dem Randstrahlenkegel geht. Beide schneiden also diese Ebene in der Kreislinie $\varrho \approx 5{,}75\,\lambda$.

Fig. 25 zeigt die Intensitätsverteilung in derjenigen achsensenkrechten Ebene, die von der Spitze der Kaustik die Entfernung 66,76 λ hat. Sie wird von den Randstrahlen bei $\varrho \approx 3{,}25\,\lambda$ und von der Kaustik bei $\varrho \approx 7\,\lambda$ geschnitten. Die Intensität zeigt neben dem Maximum in dem Achsenschnittpunkt noch ein stark ausgeprägtes Maximum bei $\varrho = 4{,}05\,\lambda$.

Fig. 26 endlich gibt uns eine Darstellung der Intensitätsverteilung in der durch den Punkt $x_P = 72\,\lambda$ gelegten achsensenkrechten Ebene. Auch hier erkennt man wieder das bereits erwähnte scheinbare Hinauswandern der Intensität, eine Erscheinung, die der geometrisch-optischen Kaustik zu entsprechen scheint.

Außer den ziemlich weit durchgeführten Intensitätsberechnungen der Ebenen $x_P = 0\,\lambda$; $x_P = 16{,}85\,\lambda$; $x_P = 39{,}61\,\lambda$; $x_P = 50\,\lambda$; $x_P = 55\,\lambda$; $x_P = 59\,\lambda$; $x_P = 66{,}76\,\lambda$; $x_P = 72\,\lambda$ haben wir diese noch für die allernächste Achsenumgebung der Ebenen $x_P = 84\,\lambda$; $x_P = 90\,\lambda$ durchgeführt und in den Figg. 27 und 28 dargestellt. Wir geben nachfolgend noch eine tabellarische Zusammenstellung der berechneten Intensitätswerte, wobei dem Intensitätsmaximum willkürlich der Wert 100

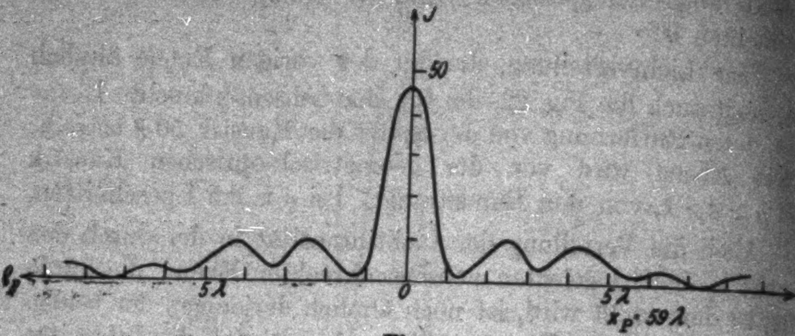


Fig. 24.

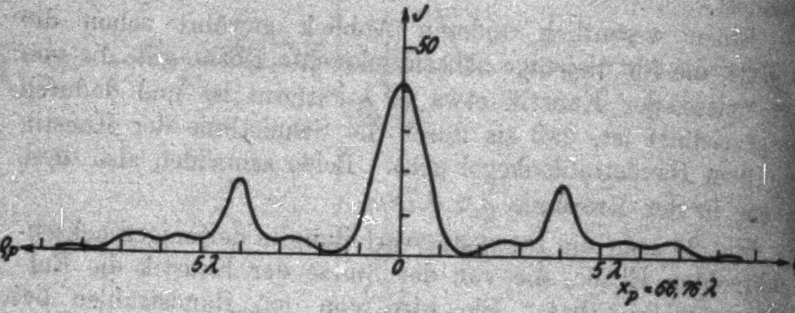


Fig. 25.

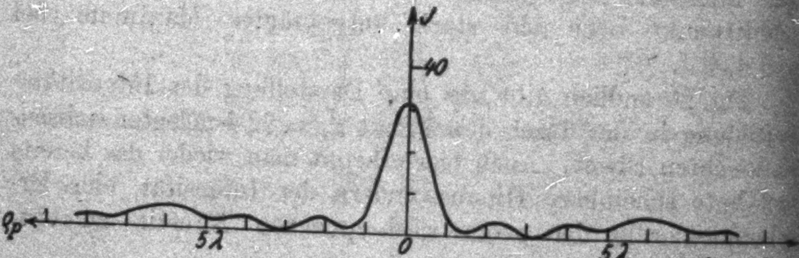


Fig. 26.

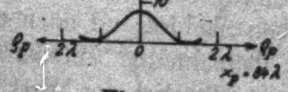


Fig. 27.

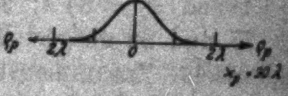


Fig. 28.

zugeordnet wurde. Die Tabelle gibt also die an den einzelnen Punkten $P = (x_P, \varrho_P)$ herrschende Intensität in Prozenten des Intensitätsmaximums. Hierbei ist x_P aus der 1. Zeile der Tabelle zu entnehmen, während $\varrho_P (= n \cdot \frac{\varrho_P}{n}; n = 0, 1, 2, 3, \ldots.)$ sich ergibt, indem man die in der 2. Zeile stehenden Werte ϱ_P/n mit den in der 1. Spalte stehenden Werten n multipliziert. Die Werte ϱ_P/n — und demnach auch die Werte ϱ_P — wurden so gewählt, daß $\delta = k\,\varrho_P \cdot \sqrt{2\,\psi}$ (das Argument der Besselschen Funktionen) ganzzahlig wurde. Eine Ausnahme hiervon bildet die — durch Einkastelung in der Tabelle hervorgehobene — Ebene $x_P = 0$, bei der wegen $\psi = \frac{x_P}{b - x_P}$ für alle endlichen ϱ_P die Größe δ den Wert 0 hat. Hier ist $\varrho_P = 0, 1, 2, 3, \ldots.$ gewählt worden. Die Werte x_P und ϱ_P (bzw. ϱ_P/n) sind in Wellenlängen als Maßeinheit angegeben.

Tabelle 5.

$x_P =$	0	16,85	39,61	50	55	59	66,76	72	84	90
$\frac{\varrho_P}{n} =$	1	1,157	0,750	0,666	0,634	0,611	0,575	0,552	0,509	0,491
0	10,2	44,5	100	66,6	50,7	46,3	41,6	31,2	7,8	10,1
1	10,4	24,8	59,2	34,0	24,5	24,2	25,4	17,3	4,3	6,2
2	7,6	3,1	7,3	2,3	0,5	1,3	4,5	3,5	0,4	1,7
3	2,5	1,6	4,0	12,2	9,5	4,9	0,5	1,5	0,9	0,1
4	1,4	1,6	9,8	17,9	15,2	10,1	2,4	3,3	—	—
5	0,8	1,1	4,0	5,4	5,8	4,7	3,2	1,1	—	—
6	0,9	0,5	0,0	1,5	3,9	5,5	4,5	0,3	—	—
7	0,8	—	1,6	3,8	6,9	8,8	17,2	2,4	—	—
8	1,4	—	1,5	2,2	3,6	5,5	5,6	2,6	—	—
9	0,8	—	0,2	0,2	0,4	2,1	3,4	2,5	—	—
10	—	—	0,4	0,2	0,6	3,1	3,3	4,6	—	—
11	—	—	1,2	0,7	1,5	2,1	3,5	5,4	—	—
12	—	—	0,2	0,3	0,3	0,3	3,7	4,1	—	—
13	—	—	0,1	0,0	0,0	2,1	0,9	2,3	—	—
14	—	—	0,2	—	0,1	3,4	1,0	2,5	—	—
15	—	—	0,2	—	—	—	0,6	1,7	—	—

Um einen vollständigen Einblick in die Lichtverhältnisse in der Umgebung der Kaustik zu erhalten, sind unter Benutzung der aus den Figg. 18—28 ablesbaren Intensitätswerte in den Figg. 29 und 30 die „Kurven (Flächen) gleicher Helligkeit“ gezeichnet. Die Lage der geometrisch-optischen Kaustik wurde gleichfalls eingezeichnet. Die beiden Figg. 29 und 30 unterscheiden sich nur dadurch voneinander, daß in Fig. 29 die den Abstand von der Achse des Strahlenbündels angebenden Ordinatenwerte in einer Maßeinheit eingetragen wurde, die gleich ist dem Fünffachen der Maßeinheit der Abszisse, während in der Fig. 30 für Ordinate und Abszisse die gleiche Einheit gewählt wurde. Die Wahl der vergrößerten Ordinateneinheit in Fig. 29 war notwendig, um die Lichtverhältnisse übersichtlicher darstellen zu können.

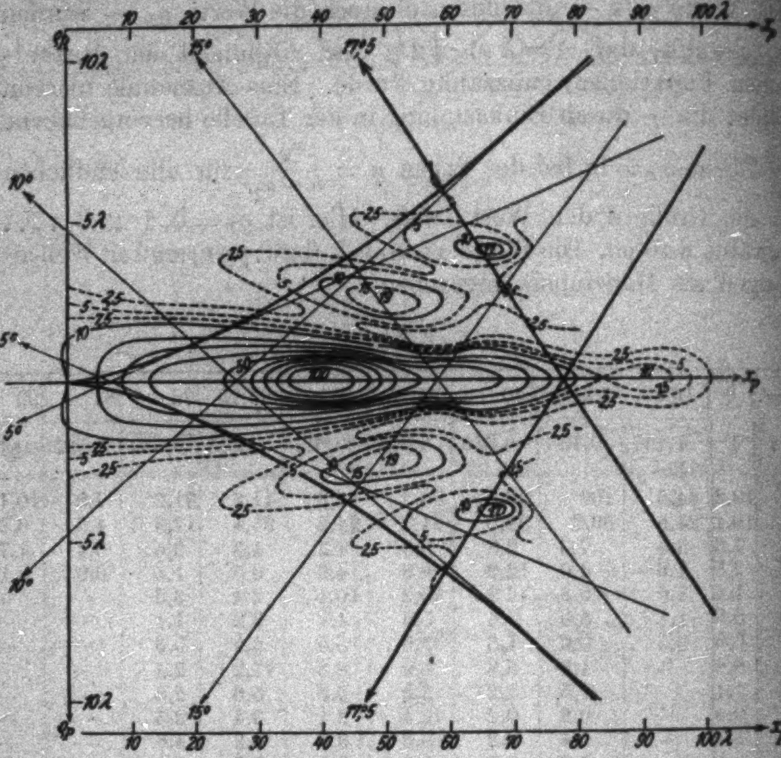


Fig. 29.

Wir ersehen aus den Figuren, die wir um die Abszissenachse rotiert zu denken haben, daß die Intensität vom Hauptmaximum, das auf der Achse des Strahlenbündels etwa in der Mitte der ausgearteten Kaustik liegt, nach allen Richtungen hin abfällt, und zwar besonders stark in Richtung senkrecht zur Achse des Bündels. Hier fällt es auf einer Strecke von etwa 1,5 bis 2 Wellenlängen von 100 Proz. auf ungefähr 3 Proz., um dann jedoch wieder auf ungefähr 19 Proz. anzuwachsen. Dieser Ring eines relativen Intensitätsmaximums liegt bei $x_P = 50\,\lambda$; $\varrho_P = 2{,}5\,\lambda$. Ein zweiter Ring eines relativen Intensitätsmaximums liegt bei $x_P = 66\,\lambda$; $\varrho_P = 4\,\lambda$. Hier steigt die Intensität auf 17 Proz. Ein besonders auffallendes Ergebnis, auf das wir besonders hinweisen wollen, ist es, daß sich *die geometrisch-optische Kaustik in der wellentheoretischen Betrachtung fast gar nicht bemerkbar* macht. Der einzige Hinweis auf sie scheint darin zu bestehen, daß die Verbindungslinie der beiden Nebenmaxima sowie des auf der Achse liegenden Wendepunktes der geometrisch-optischen Kaustik ungefähr parallel läuft.

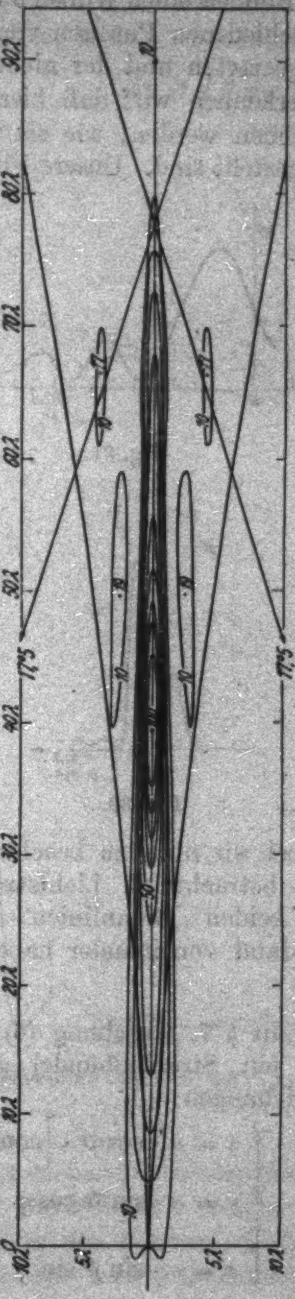


Fig. 30.

Unsere Darstellung der „Kurven (Flächen) gleicher Helligkeit“ gestattet es auch sehr leicht, die Lichtverteilung längst eines geometrisch-optischen Lichtstrahles zu entnehmen. Wir haben dies für diejenigen Lichtstrahlen getan, die mit der Achse die Winkel 5°; 10°; 15°; 17,5° bilden, und die Ergebnisse in den Figg. 31 bis 34 dargestellt. Die Abszisse gibt die auf den Strahlen von der Kaustik ab gemessene Entfernung, positiv gerechnet in der dem einfallenden Lichte entgegengesetzten Richtung, während die Ordinate wieder die Intensität in gleichem Maßstabe wie oben angibt.

Beachten wir, daß ein Lichtstrahl, der mit der Achse des Bündels einen Winkel ϑ bildet, wobei $0 \leqq \vartheta \leqq \Theta$ ist, in zwei verschiedenen Punkten von den beiden Kaustikschalen — der ausgearteten und der nicht ausgearteten — geschnitten wird, so erkennen wir, daß hier die Verhältnisse etwa denen entsprechen werden, wie sie in § 11 erörtert und durch Fig. 11 dargestellt sind. Unsere Figg. 31—34 bestätigen diesen Schluß,

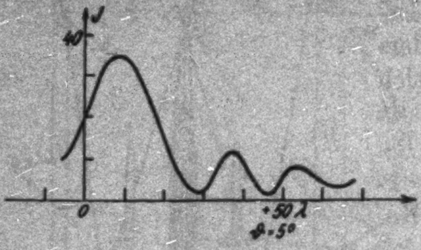


Fig. 31.

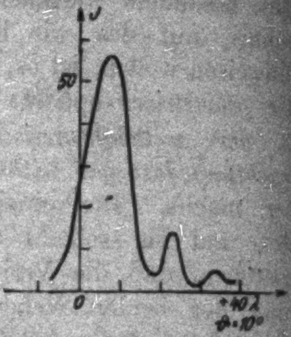


Fig. 32.

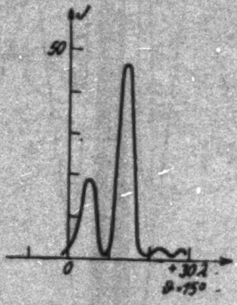


Fig. 33.

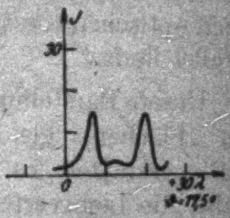


Fig. 34.

wobei wir noch zu beachten haben, daß bei geringer Neigung des betrachteten Lichtstrahls gegen die Achse des Bündels die beiden „Brennlinien" (vgl. § 1, S. 694, Anm. 2) geringen Abstand voneinander haben.

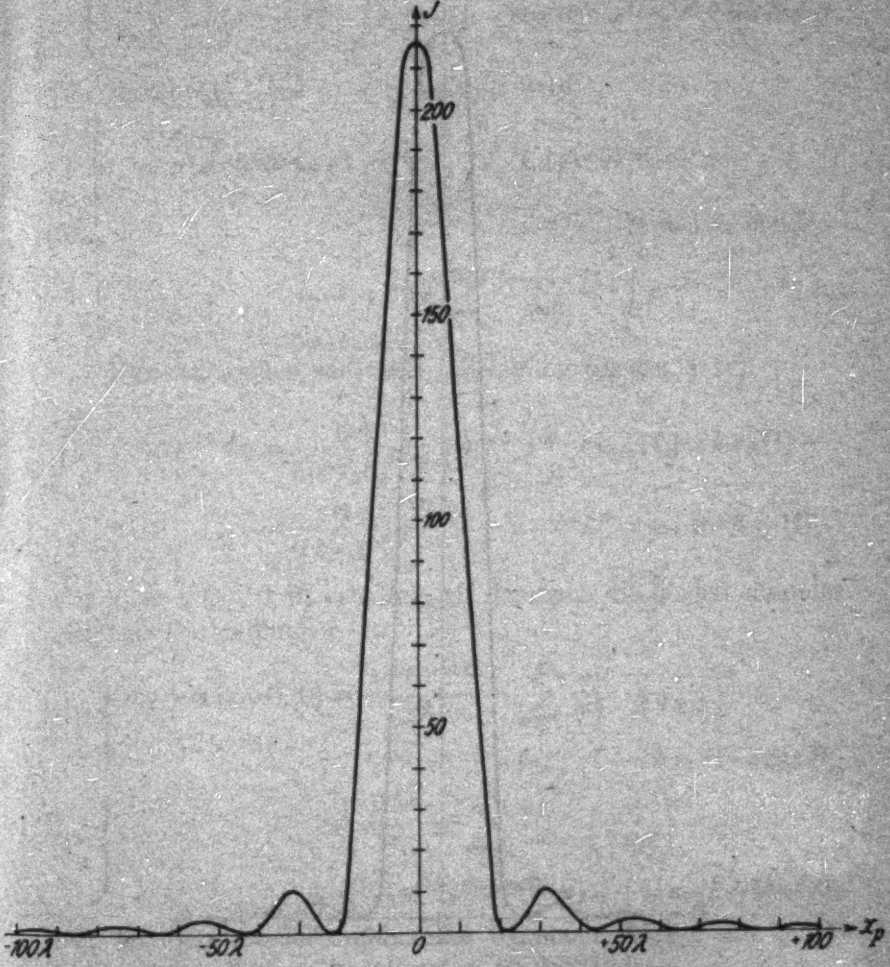
§ 22.

In § 7, Gleichung (6) hatten wir die Integraldarstellung für ein Strahlenbündel gegeben, dessen Wellenflächen den Gleichungen

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} x &= a \cdot \cos\vartheta \cdot \left[\mathrm{const} + \cos 2\varphi\left(1 - \frac{1}{\cos\vartheta}\right)\right], \\ y &= a \cdot \sin\vartheta \cos\varphi \cdot \left[\mathrm{const} + 1 + 2 \cdot \sin^2\varphi \cdot \mathrm{tg}^2\frac{\vartheta}{2}\right], \\ z &= a \cdot \sin\vartheta \sin\varphi \cdot \left[\mathrm{const} - 1 - 2 \cdot \cos^2\varphi \cdot \mathrm{tg}^2\frac{\vartheta}{2}\right] \end{aligned}\right.$$

genügen. Die betreffende Integraldarstellung lautete:

$$(2)\left\{ u_P = \frac{i\,k}{2\,\pi} \cdot \int\limits_0^{\Theta}\int\limits_0^{2\pi} e^{ik[x_P \cos\vartheta + y_P \sin\vartheta\cos\varphi + z_P \sin\vartheta \sin\varphi - a\cdot\cos 2\varphi(1-\cos\vartheta)]} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \right.$$

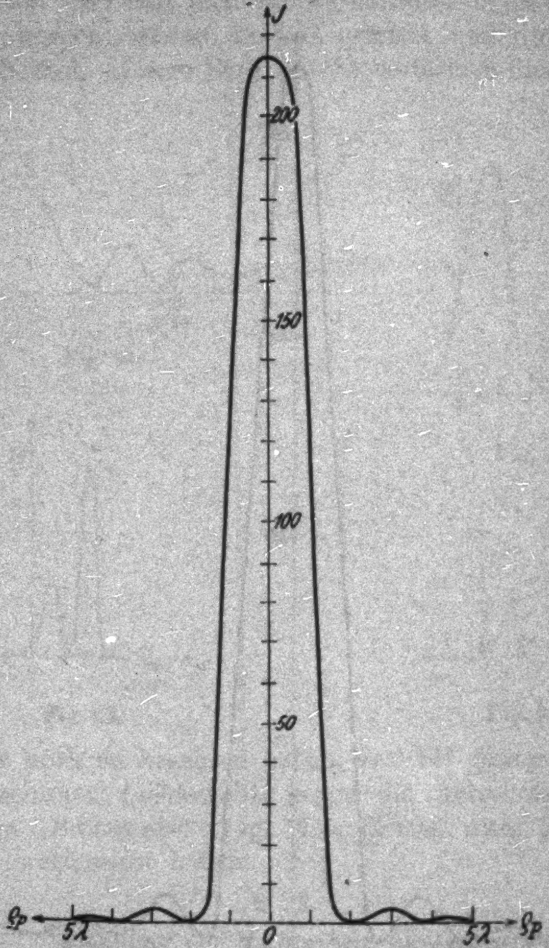


Kugelwelle; sin $\Theta = 0{,}3$; $\varrho_P = 0$.

Fig. 35.

Das Strahlenbündel ist ein astigmatisches. Die beiden Brennflächen haben auf der Achse des Bündels ($\vartheta = 0$) den Abstand $2a$. Der Koordinatenursprung des zugrunde gelegten Systems liegt in der Mitte zwischen den beiden Brennflächen.

Wir sahen, daß bei kleinen Werten von Θ, d. h. bei geringer Öffnung des Strahlenbündels, dieses in erster Näherung mit dem in § 1 behandelten astigmatischen Bündel, das in zwei



Kugelwelle; $\sin \Theta = 0{,}3$; $x_P = 0$.

Fig. 36.

Brennlinien konvergiert, übereinstimmt. Da sich (2) für auf der Achse des Bündels liegende Aufpunkte ($y_P = z_P = 0$) ohne irgendeine Vernachlässigung leicht auswerten läßt, so soll dies nachfolgend geschehen.

Wir erhalten:

$$(3)\quad \begin{cases} u_P = u(x_P, 0, 0) = \dfrac{ik}{2\pi} \cdot \displaystyle\int_0^\Theta\int_0^{2\pi} e^{ik[x_P \cos\vartheta - a \cdot \cos 2\varphi (1-\cos\vartheta)]} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \\[2ex] \qquad = ik \cdot \displaystyle\int_0^\Theta J_0\big(ka(1-\cos\vartheta)\big) \cdot e^{ikx_P \cos\vartheta} \sin\vartheta \, d\vartheta. \end{cases}$$

Wir setzen $(1 - \cos\vartheta) = \eta$. Dann wird

$$(3^*)\quad \begin{cases} u_P = u(x_P, 0, 0) = ik \cdot e^{ikx_P} \cdot \displaystyle\int_0^{\mathsf{H}} J_0(ka\eta) \cdot e^{ikx_P\eta} \, d\eta \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \mathsf{H} = 1 - \cos\Theta \\ \qquad = ik \cdot e^{ikx_P} \cdot \displaystyle\sum_0^\infty \frac{(-\frac{1}{4}ka^2)^n}{(n!)^2} \cdot \int_0^{\mathsf{H}} e^{-ikx_P\eta} \cdot \eta^{2n} \, d\eta. \end{cases}$$

Nun ist wieder wie oben (Gleichung (6) des § 19)

$$\int_0^{\mathsf{H}} e^{-ikx_P\eta} \eta^{2n} \, d\eta = \frac{(2n)!}{(ikx_P)^{2n+1}} \cdot e^{-ikx_P\mathsf{H}} \cdot \hat{e}_{2n+1}(+ikx_P\mathsf{H})$$

$$= \frac{(2n)!}{(ikx_P)^{2n+1}} \cdot \{1 - e^{-ikx_P\mathsf{H}} \cdot e_{2n}(+ikx_P\mathsf{H})\}.$$

Für $u_P = u(x_P, 0, 0)$ erhalten wir demnach die beiden einander gleichen Darstellungen

$$(4)\quad \begin{cases} u_P = u(x_P, 0, 0) = \dfrac{e^{ikx_P \cdot \cos\Theta}}{x_P} \cdot \displaystyle\sum_0^\infty \frac{n!!}{n!} \cdot \left(\frac{a^2}{2x_P^2}\right)^n \\ \qquad\qquad\qquad \cdot \hat{e}_{2n+1}\big(+ikx_P(1-\cos\Theta)\big) \end{cases}$$

$$(4^*)\quad \begin{cases} \qquad = \dfrac{e^{ikx_P}}{x_P} \cdot \displaystyle\sum_0^\infty \frac{n!!}{n!} \cdot \left(\frac{a^2}{2x_P^2}\right)^n \\ \qquad \cdot \left\{1 - e^{ikx_P(1-\cos\Theta)} \cdot e_{2n}\big(+ikx_P(1-\cos\Theta)\big)\right\}. \end{cases}$$

Der Quotient zweier aufeinander folgender Glieder der in (4) auftretenden Summe hat für $n \to \infty$ den Betrag

$$\frac{a^2}{2} \cdot \frac{2n+1}{(n+1)(2n+2)(2n+3)} \to 0.$$

Die Summe konvergiert also überall.

Daß (4) auch trotz des im Nenner auftretenden x_P für $x_P = 0$ endlich bleibt, erkennt man leicht daran, daß die in der Summe auftretende Funktion $\hat{e}_{2n+1}(+ikx_P \cdot (1 - \cos\Theta))$

den Index $(2n+1)$ trägt, was besagt, daß in ihr das Argument, also auch x_P, in keiner niedrigeren als der $(2n+1)$-Potenz auftritt, in Übereinstimmung mit der gesamten Nennerpotenz von $u_P = u(x_P, 0, 0)$. Wir erhalten so für $u(0, 0, 0)$ den Ausdruck

$$(5)\qquad u(0,0,0) = i k \mathsf{H} \cdot \sum_0^\infty (-1)^n \cdot \left(\frac{k a \mathsf{H}}{2}\right)^{2n} \cdot \frac{1}{(n!)^2} \cdot \frac{1}{2n+1}$$

übereinstimmend mit demjenigen, der sich direkt aus (3*) für $x_P = 0$ ergibt. Statt (5) können wir auch schreiben

$$(5^*)\qquad u(0,0,0) = \frac{2i}{a} \cdot \sum_0^\infty J_{n+1}(k a \mathsf{H}); \qquad H = 1 - \cos\Theta.$$

In Analogie zu (5) läßt sich die für beliebige Achsenpunkte geltende Formel (4) auch schreiben in der Form

$$(6)\quad \left\{ \begin{aligned} u(x_P, 0, 0) = i k \mathsf{H} \cdot e^{i k x_P \cdot \cos\Theta} \cdot \sum_0^\infty (-1)^n \cdot \left(\frac{k a \mathsf{H}}{2}\right)^{2n} \cdot \frac{1}{(n!)^2} \\ \cdot \frac{1}{2n+1} \cdot M_{2n+1}(+ i k x_P \mathsf{H}), \end{aligned} \right.$$

wo

$$\begin{aligned} M_n(z) &= 1 + \frac{z}{n+1} + \frac{z^2}{(n+1)(n+2)} + \frac{z^3}{(n+1)(n+2)(n+3)} + \cdots \\ &= n! \cdot \sum_0^\infty \frac{z^\mu}{(n+\mu)!} \end{aligned}$$

und $\mathsf{H} = 1 - \cos\Theta$.

Zusammenfassung.

In der Arbeit wird zunächst für ein spezielles astigmatisches Strahlenbündel, das in zwei Brennlinien konvergiert, und das man als Annäherung eines beliebigen unendlich schmalen Bündels auffassen kann, eine mathematisch strenge Lösung der Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$; $\left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$ gegeben. Die Herleitung der Lösung schließt sich an eine Arbeit von Debye an, in der eine Lösung der Schwingungsgleichung für ein stigmatisches Bündel gegeben wird. Im folgenden Paragraphen wird der Übergang zur Zylinderwelle vollzogen, indem die eine der beiden Brennlinien in das Unendliche verlegt wird.

Im § 3 wird gezeigt, daß jedes beliebige Strahlenbündel sich als ein Integralausdruck über ebene Wellen darstellen

läßt. Ist das betrachtete Strahlenbündel durch eine seiner geometrisch-optischen Wellenflächen $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(v, w)$ gegeben, deren Normalen $\mathfrak{N} = \mathfrak{N}(v, w)$ sind, und deren Krümmungsmaß $K = K(v, w)$ ist; ist ferner $\mathfrak{x}_P$ der den Aufpunkt angebende Vektor, so lautet die hergeleitete Formel, aus der sich die Lichterscheinungen im Aufpunkte P ergeben,

$$u_P = \frac{i\,k}{2\pi} \cdot \int e^{i\,k(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v,w),\, \mathfrak{N}(v,w))}\,\psi(v, w) \cdot K(v, w)\, d v\, d w\,,$$

wo die Integration über den im geometrisch-optischen Sinne belichteten Teil der gegebenen Wellenfläche, der „Kennfläche des Strahlenbündels“, zu erstrecken ist. Die reelle Funktion $\psi(v, w)$ hängt von der Intensitätsverteilung auf der unendlich fernen Wellenfläche ab.

Im § 4 wird das Resultat des vorigen Paragraphen auf den ebenen Fall spezialisiert und nachgewiesen, daß unser Ausdruck mit dem von Debye und Fischer für eine astigmatische Zylinderwelle angegebenen Integralausdruck übereinstimmt, der von der Gestalt der Kaustik bzw. deren Gleichung ausgeht.

Im folgenden Paragraphen wird sodann für das *räumliche* Strahlenbündel noch eine zweite Lösung gegeben, die der von Debye und Fischer für den *ebenen* Fall gegebenen analog ist und wie diese nicht die Gleichung der Kennfläche, sondern die der geometrisch-optischen Kaustik als bekannt voraussetzt. Die diesbezügliche Formel lautet:

$$u_P = \frac{i\,k}{2\pi} \cdot \iint e^{i\,k[(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{y}(v,w),\, \mathfrak{N}(v,w)) + s^*(v,w)]} \cdot \psi(v, w) \cdot \left\| \left[\frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial v}, \frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial w}\right] \right\| d v\, d w,$$

$$u_P = \frac{i\,k}{2\pi} \cdot \iint e^{i\,k[\mathfrak{r}'_P \cdot (\cos \vartheta'_P \cdot \cos \vartheta + \sin \vartheta'_P \cdot \sin \vartheta \cdot \cos(\varphi'_P - \varphi)) + s^*]} \cdot \psi(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\,.$$

Hierin bedeutet $\mathfrak{x}_P$ wieder den Aufpunktsvektor, $\mathfrak{y}(v, w)$ den Vektor, der zu den einzelnen Punkten der einen Schale der geometrisch-optischen Kaustik gehört, $\mathfrak{N}(v, w)$ die Lichtstrahlen, die die Kaustikschale $\mathfrak{y} = \mathfrak{y}(v, w)$ im Punkte (v, w) berühren, $s^* = s^*(v, w) = s^*(\vartheta, \varphi)$ die Bogenlänge der durch Berührungspunkt und Richtung der Lichtstrahlen gegebenen geodätischen Linien der Kaustikschale $\mathfrak{y} = \mathfrak{y}(v, w)$, gerechnet von einer beliebigen, die ganze Schar der betreffenden geodätischen Linien orthogonal schneidenden Kurve. Die Werte $(\cos \vartheta, \sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi)$ sind die Richtungskosinus der

Lichtstrahlen, $(r_P', \vartheta_P', \varphi_P')$ die Polarkoordinaten des Aufpunktes P, bezogen auf ein Koordinatensystem, dessen Ursprungspunkt in *dem* Punkte der Kaustikschale liegt, in dem diese von dem zum Wertepaare (ϑ, φ) gehörigen Lichtstrahle berührt wird, und das aus dem ursprünglichen Koordinatensystem (r, ϑ, φ) durch Parallelverschiebung hervorgeht. Die Integration ist wieder auszuführen über den ganzen dem geometrisch-optischen Strahlenbündel entsprechenden Bereich der Integrationsvariablen.

Im § 6 wird gezeigt, daß sich jede Integraldarstellung der Form

$$\iint e^{ik[x_P \cdot \alpha(v,w) + y_P \cdot \beta(v,w) + z_P \cdot \gamma(v,w) - f(v,w)]} \cdot \psi(v,w)\, dv\, dw,$$

wo

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1; \qquad f(v, w) \text{ und } \psi(v, w) \text{ reell},$$

die die allgemeine Lösung der Schwingungsgleichung ist, eindeutig einem geometrisch-optischen Problem zuordnen läßt. Es werden Gleichungen angegeben, die diese Zuordnung für jeden gegebenen Fall gestatten.

In den folgenden Paragraphen werden verschiedene aus der allgemeinen Formel folgende Darstellungen spezieller Strahlenbündel angegeben und diese sowie auch die allgemeine Formel näher physikalisch diskutiert. Es zeigt sich u. a., daß sich die Lichtverhältnisse in einem Punkte näherungsweise ergeben, wenn man die durch ihn hindurchgehenden geometrisch-optischen Lichtstrahlen zur Interferenz bringt. Ferner, daß jeder Lichtstrahl in der Umgebung einer jeden der beiden vorhandenen Brennflächen eine anomale Phasenänderung vom Betrage $\pi/2$ erleidet, so daß sich bei der Kugelwelle, bei der beide Brennflächen in einen gemeinsamen Brennpunkt ausarten, die anomale Phasenänderung (der „Phasensprung") π ergibt. Der Zusammenhang zwischen der Lichtintensität und dem oben angegebenen Werte u_P wird diskutiert und gezeigt, daß die Intensität bei nicht zu weit geöffneten Bündeln in erster Näherung dem Quadrat von u_P proportional ist. Auf die in der Nachbarschaft der Kaustik vorhandenen Nebenkaustiken wird hingewiesen. Einige graphische Darstellungen der Lichtverhältnisse in der Umgebung der Brennflächen — sogenannte „Lichtgebirgsquerschnitte" — die unter Benutzung der auch bei den theoretischen Untersuchungen zugrunde gelegten Cornuschen Spirale hergestellt wurden, veranschaulichen die Verhältnisse.

Einige der speziellen Integralausdrücke, die allgemeineres Interesse besitzen, werden durch entsprechende Summen ausgewertet. Auf Grund verschiedener numerischer Durchrechnungen, zu deren Bewältigung zweckentsprechende Tabellen aufgestellt werden, werden auch hierfür eine Anzahl graphischer Darstellungen gegeben, die die verschiedenen Lichtverhältnisse veranschaulichen und die näher diskutiert werden.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Professor Dr. M. v. Laue, meinen ergebensten und herzlichsten Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützungen, die er mir nicht allein in wissenschaftlicher, sondern auch ganz besonders in persönlicher Hinsicht hat zuteil werden lassen.

Ferner gebührt mein Dank dem Kaiser Wilhelm Institut für Physik, das mir für die weitere Ausarbeitung der Preisarbeit Geldmittel zur Verfügung stellte, sowie dem Direktor des Preußischen Geodätischen Institutes zu Potsdam, Hrn. Wirkl. Admiralitätsrat Professor Dr. E. Kohlschütter, für die freundliche Erlaubnis, die Hilfsmittel des Institutes zu benutzen.

Hr. stud. phil. Fr. Bolle unterstützte mich bei den numerischen Berechnungen, wofür ich ihm gleichfalls danke.

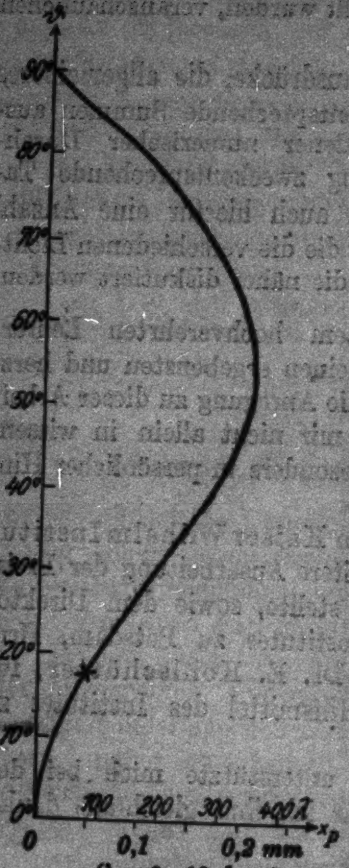
Potsdam, im Februar 1925.

Zusatz bei der Korrektur.

In der geometrischen Optik ist es gebräuchlich, für die Beurteilung der Güte eines optischen Linsensystems dessen „Kurve der sphärischen Längsaberration“ anzugeben. Für das den Figg. 17—34 zugrunde liegende Strahlenbündel war die „sphärische Längsaberration“ gleich $\frac{b}{2}\cdot\sin^2\vartheta\cos\vartheta$ [vgl. § 14 Gleichung (2)]. Die zugehörigen numerischen Werte sind, wenn wir noch $\lambda = 6\cdot 10^{-5}$ cm setzen, für

$\vartheta = 0°$	0,000 mm
5°	0,004 „
10°	0,016 „
15°	0,035 „

$\vartheta = 17{,}5°$	0,046 mm
20°	0,059 „
30°	0,116 „
40°	0,171 „
50°	0,204 „
60°	0,202 „
70°	0,162 „
80°	0,091 „
85°	0,046 „
90°	0,000 „



$(\lambda = 6 \cdot 10^{-5}$ cm)

Fig. 37.

Die Fig. 37 stellt die Kurve der sphärischen Längsaberration dar, wobei als Abszisse der Wert der Längsaberration sowohl in Millimetern als auch in Wellenlängen angegeben ist, der zu dem einzelnen geometrisch-optischen Lichtstrahlen gehört, dessen Achsenwinkel als Ordinate aufgetragen wurde. Für eine Gesamtöffnung vom Achsenwinkel 17,5°, wie sie den Figg. 17—34 entspricht, kommt nur derjenige Teil der Aberrationskurve in Frage, der sich vom Nullpunkt bis zu der durch ein Kreuz gekennzeichneten Stelle erstreckt.

(Eingegangen am 25. Juni 1925.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Waagen und Gewichte

[illegible]

Analysenwagen

Mikrowagen

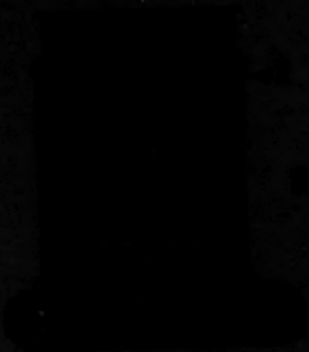
Apothekerwagen

Präzisionswagen

Gegründet 1870

Telephon-Nr. 129

Telegr.-Adresse:
Sartoriuswerke



[illegible]
unsere Wagen
ohne die
Sartorius-
[illegible]

Gesetzlich [illegible]
D. R. P. [illegible]

Katalog
Präcis 0
kostenfrei

SARTORIUS
GÖTTINGEN

Max Kohl
Aktiengesellschaft
Chemnitz 7

Physikalische
Apparate

Hörsaal- und
Laboratoriums-
Einrichtungen

Funken-
Induktoren

[illegible]